

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Priscila Benar
e aprovada pela Comissão Julgadora".

Campinas, 29 de abril de 1992.

Ulf F. Schuchardt

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

POLPAÇÃO ACETOSOLV DE BAGAÇO DE CANA
E MADEIRA DE EUCALIPTO

Priscila Benar *491*

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt *Friedrich*

1992

*Aos meus pais, Irene e Hélio,
pelo carinho, apoio e confiança
que sempre tiveram em mim.
Ao Adilson, porque a sua
existência me faz um bem danado.*

Agradeço...

...ao Ulf pela orientação deste trabalho.

...ao Adilson, pelo companheirismo no laboratório, pelas discussões dos resultados e pela leitura deste texto.

...à Val, Cris e Mary, pela infinita amizade e constante apoio desde o início da graduação (desesperar jamais...).

...ao Alexandre Barros, pela ajuda na análise de viscosidade das polpas.

...à FAPESP, pela bolsa concedida e pelo financiamento do projeto.

...à direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades na realização deste trabalho.

...aos amigos.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ABREVIACÕES	iii
1) INTRODUÇÃO	1
1.1) MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS: CONSTITUIÇÃO E USOS	1
1.2) PROPRIEDADES DAS POLPAS	12
1.3) PROCESSOS DE POLPAÇÃO	13
1.4) PROCESSOS DE POLPAÇÃO COM ÁCIDO ACÉTICO	21
2) OBJETIVOS	24
3) PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1) REAGENTES	25
3.2) ANÁLISE QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	26
3.2a) Determinação do teor de umidade	26
3.2b) Determinação do teor de cinzas	26
3.2c) Determinação do teor de extrativos	26
3.2d) Determinação do teor de lignina	27
3.2e) Determinação do teor de holocelulose	28
3.2f) Determinação do teor de celulose	28
3.3) POLPAÇÃO PELO PROCESSO ACETOSOLV	28
3.4) ANÁLISE DA POLPA	30
3.4a) Número Kappa	30
3.4b) Teor de lignina Klason	31
3.4c) Viscosidade	31
3.4d) Cristalinidade	34
3.4e) Espectrometria na região do IV	35
3.5) TRATAMENTO DO LICOR DE POLPAÇÃO	35
3.5a) Evaporação e recuperação do ácido acético	35
3.5b) Precipitação e análise da lignina	35
3.5c) Licor final	36
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1) POLPAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA	37
4.2) POLPAÇÃO DE MADEIRA DE EUCALIPTO	44
4.3) RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO E ISOLAMENTO DA LIGNINA	51
4.4) CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DAS POLPAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	51
4.5) CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS E LIGNINAS POR ESPECTROMETRIA NO IV	55
4.6) CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS POR ESPECTROMETRIA DE RMN ¹³ C	59
5) CONCLUSÕES	63
6) BIBLIOGRAFIA	65

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Celulose (a) unidade de celobiose, (b) configuração espacial da molécula, (c) extremidades redutora e não redutora	3
FIGURA 2: Pontes de hidrogênio inter e intramoleculares em duas moléculas adjacentes de celulose	4
FIGURA 3: Célula vegetal (a) modelo da estrutura da parede celular; esquema da associação celulose-polioses-na parede celular (vista longitudinal)	6
FIGURA 4: Modelo estrutural da lignina de madeira dura (<i>Fagus sylvatica</i>)	6
FIGURA 5: Obtenção de insumos químicos a partir dos materiais lignocelulósicos	7
FIGURA 6: (a) Representação esquemática da separação das fibras no processo de polpação; (b) Esquema das ligações lignina-polioses em materiais lignocelulósicos; (c) Tipos de ligações lignina-polioses ...	9
FIGURA 7: Produção mundial de polpa (a) total; (b) a partir de vegetais não madeira	10
FIGURA 8: Fórmula estrutural dos complexos (a) hidróxido de tetra-amin-cobre(II); (b) bis(etilenodiamina) di-hidroxi-cobre(II)	13
FIGURA 9: Produção mundial de polpa por diferentes processos..	14
FIGURA 10: Reações da lignina sob condições organosolv (a) ligações α -aril-éter e β -aril-éter; (b) hidrólise ácida e reações posteriores na clivagem das ligações α -aril-éter; (c) reação de condensação de núcleos aromáticos da lignina após clivagem β -aril-éter	18
FIGURA 11: Esquema do processo de polpação acetosolv utilizando extração contra-corrente	23
FIGURA 12: Recipiente para preparação da solução de etilenodiamina cúprica	32
FIGURA 13: Equipamento utilizado na dissolução da celulose na solução de etilenodiamina cúprica	34
FIGURA 14: Difratogramas de raios-X (a) bagaço de cana não moído; (b) bagaço de cana moído; (c) polpa do exp. 17 não moída; (d) polpa do exp. 17 moída	53

FIGURA 15: Difratogramas de raios-X (a) madeira de eucalipto não moída; (b) madeira de eucalipto moída; (c) polpa do exp. 46 não moída; (d) polpa do exp. 46 moída	54
FIGURA 16: Espectros no IV: (a) bagaço de cana; (b) polpa do exp. 17; (c) lignina do exp. 17	56
FIGURA 17: Espectros no IV: (a) madeira de eucalipto; (b) polpa do exp. 46; (c) lignina do exp. 46	57
FIGURA 18: Espectro de RMN ^{13}C da lignina do exp. 17	60
FIGURA 19: Espectro de RMN ^{13}C da lignina do exp. 46	61
FIGURA 20: Espectro de RMN ^{13}C da lignina da hidrólise ácida de madeira de eucalipto	62

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Conteúdos de celulose, polioses e lignina em diversas espécies de madeira	2
TABELA 2: Teores de cinzas, celulose, polioses e lignina no bagaço de cana integral, nas fibras e na medula ..	8
TABELA 3: Classificação dos processos de polpação com base no rendimento em polpa	14
TABELA 4: Fatores f para correção de diferentes porcentagens de solução de KMnO_4 consumida	31
TABELA 5: Análise química do bagaço de cana	37
TABELA 6: Estudo do tempo de cozimento e da relação bagaço/solvente na polpação acetosolv de bagaço de cana	38
TABELA 7: Estudo do efeito de ácidos fortes na polpação acetosolv de bagaço de cana	40
TABELA 8: Estudo de diferentes ácidos de Lewis na polpação acetosolv de bagaço de cana	41
TABELA 9: Valores de número Kappa e teor de lignina Klason para polpas acetosolv de bagaço de cana	42
TABELA 10: Análise química da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> ..	44
TABELA 11: Estudo da relação solvente/madeira, do tempo de cozimento e das dimensões dos cavacos na polpação acetosolv de madeira de eucalipto	45
TABELA 12: Estudo de ácidos fortes na polpação acetosolv de madeira de eucalipto	47
TABELA 13: Estudo de diferentes ácidos de Lewis na polpação acetosolv de madeira de eucalipto	48
TABELA 14: Valores de número Kappa e teor de lignina Klason para polpas acetosolv de madeira de eucalipto	49
TABELA 15: Recuperação do solvente e da lignina a partir dos licores da polpação acetosolv	51
TABELA 16: Valores de porcentagens relativas de cristalinidade para diversos materiais lignocelulósicos	52

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: Número Kappa versus teor de lignina Klason para polpas acetosolv de bagaço de cana	43
GRÁFICO 2: Número Kappa versus teor de lignina Klason para polpas acetosolv de madeira de eucalipto	49

POLPAÇÃO ACETOSOLV DE BAGAÇO DE CANA E MADEIRA DE EUCALIPTO.

Autora: Priscila Benar

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas - SP

A polpação acetosolv de bagaço de cana e de madeira de *Eucalyptus grandis* foi realizada com o objetivo de adequar as condições deste processo às matérias-primas nacionais e promover o aproveitamento integral dos materiais lignocelulósicos. Assim, a polpação do bagaço de cana extraído e desmedulado (umidade 8,0%; cinzas 1,2%, lignina 22,7% e celulose 53,2% em base seca) e de cavacos de madeira de eucalipto (umidade 15,4%; cinzas 0,5%, extrativos 3,5%, lignina 29,0% e celulose 54,7% em base seca) foi realizada utilizando-se ácido acético 93% sob refluxo e à pressão normal e um ácido inorgânico como catalisador. O rendimento e número Kappa das polpas foram otimizados em função do tempo de cozimento, relação solvente/material, natureza e quantidade de catalisador e dimensões dos cavacos de madeira. Uma análise mais completa das polpas incluiu a determinação da viscosidade e a caracterização por difração de raios-X e espectrometria na região do infravermelho (IV). A lignina isolada foi caracterizada por seu conteúdo de lignina Klason, por espectrometria na região do IV e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C .

Na polpação acetosolv de bagaço de cana, os valores de rendimento e Kappa se estabilizaram após 2 h de cozimento. O aumento da relação solvente/material levou a um decréscimo significativo no valor de Kappa. Com 2 h de cozimento, relação solvente/material 14:1 e aumentando-se a quantidade de HCl de 0,11% a 0,34% (m/m), o número Kappa das polpas diminuiu de 18 para 15, sem prejuízo aos rendimentos (56%). O aumento da quantidade de HBr de 0,14% a 0,28% (m/m) levou a um decréscimo nos valores de Kappa e rendimento, de 17 a 12 e de 57% a 53%, respectivamente. Na polpação acetosolv de cavacos de madeira de 0,4-0,6 mm de espessura, o aumento da relação solvente/material causou decréscimo nos rendimentos e número Kappa das polpas. Diminuindo a espessura dos cavacos para 0,1-0,3 mm, obteve-se polpa com Kappa ainda menor. Com cavacos de 0,4-0,6 mm de espessura, relação solvente/material 7:1, 3 h de cozimento e extraído-se a polpa em Soxhlet, o aumento da quantidade de HCl de 0,11% a 0,34% (m/m) levou ao decréscimo nos valores de rendimento e Kappa, de 60% a 56% e de 18 a 14, respectivamente. Com o uso de 0,14% a 0,28% (m/m) de HBr, obteve-se polpa com 60% a 56% de rendimento e Kappa 15 a 13, respectivamente. Tanto para a polpação de bagaço de cana como de madeira de eucalipto, o uso de HClO_4 e de FeCl_3 como catalisadores levou a obtenção de polpa com grande porcentagem de rejeitos. Não obteve-se polpa com o uso de LiCl ou ZnCl_2 e na ausência de catalisador. A lignina foi isolada com rendimentos de 50% a 92% em relação ao teor de lignina inicial nos materiais e apresentou conteúdo de lignina Klason entre 86% e 93%. Os espectros de IV e RMN de ^{13}C comprovou a sua acetilação resultante do processo de polpação.

ACETOSOLV PULPING OF SUGAR CANE BAGASSE AND EUCALYPTUS WOOD

Author: Priscila Benar

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas - SP

Acetosolv pulping of sugar cane bagasse and *Eucalyptus grandis* wood was studied with the objective to make adequate the conditions of this process for national feedstocks and to promote the integral use of lignocellulosic materials. The pulping of extracted and depithed sugar cane bagasse (8.0% humidity, 1.2% ash, 22.7% lignin and 53.2% cellulose) and eucalyptus wood chips (15.4% humidity, 0.5% ash, 3.5% extratives, 29.0% lignin and 54.7% cellulose) was performed in 93% acetic acid under reflux and normal pressure, using an inorganic acid as catalyst. The yield and Kappa number of these pulps was optimized with respect to cooking time, solvent/material ratio, nature and quantity of the catalyst and size of the wood chips. A more complete analysis of the pulps included determination of the viscosity, characterization by X-ray diffraction and infrared spectrometry (IR). The isolated lignin was characterized by its Klason lignin content, IR spectrometry and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR).

During the pulping of sugar cane bagasse, yield and Kappa number of the pulps stabilized after 2 h of cooking. An increase of the solvent/material ratio reduced significantly the Kappa number. With 2 h of cooking and a solvent/material ratio of 14:1, an increase of the HCl quantity from 0.11% to 0.34% w/w reduced the Kappa number from 18 to 15 without reducing the pulp yield (56%). An increase of quantity of HBr from 0.14% to 0.28% w/w reduced the Kappa number from 17 to 12 and the pulp yield from 57% to 53%, respectively. In the acetosolv pulping of 0.4-0.6 mm thick wood chips, an increase of the solvent/material ratio decrease the pulp yield and the Kappa number. Reducing the thickness of chips to 0.1-0.3 mm, the Kappa number of the pulp was further reduced. Using 0.4-0.6 mm wood chips, solvent/material ratio of 7:1, 3 h of cooking and extracting the pulp with a Soxhlet, an increase of the HCl quantity from 0.11% to 0.34% w/w reduced the pulp yield from 60% to 56%, and the Kappa number from 18 to 14. Using 0.14% to 0.28% w/w of HBr, the pulp yield was reduced from 60% to 56% and the Kappa number from 15 to 13, respectively. The use of HClO_4 or FeCl_3 as catalysts produced pulps with high percentages of rejects from sugar cane bagasse as well as from eucalyptus wood. With LiCl and ZnCl_2 , or in the absence of a catalyst, no pulp was obtained. The lignin was isolated in 50% to 92% yield with respect to the initial Klason lignin content and showed a content of Klason lignin of 86% to 93%. The IR and ^{13}C -RMN spectra confirmed acetylation during the pulping process.

ABREVIações

AcO⁻ : grupo acetato
bag : bagaço de cana livre de umidade
cat : catalisador
cozim : cozimento
dest : destilado
exp : experimento
HOAc : ácido acético
IV : infravermelho
mad : madeira de eucalipto livre de umidade
mat : material lignocelulósico
n.d.: não determinado
rend : rendimento
RMN : ressonância magnética nuclear
ste : solvente
UV : ultravioleta
V : viscosidade

1) INTRODUÇÃO

A madeira ocupa uma posição de destaque dentro da biomassa vegetal existente na Terra. As plantas sintetizam os dois mais abundantes materiais orgânicos (celulose e lignina) em grande escala, concentrando-os em seus caules e facilitando a coleta para posterior utilização [1]. A madeira é uma matéria-prima antiga, utilizada primitivamente como material de construção, combustível e utensílios. Mas é também uma matéria-prima muito moderna, usada para vigamentos e mobílias em sua forma original ou transformada em compensados e aglomerados, sendo também o material básico para obtenção de polpa, papel, fibras, filmes poliméricos, aditivos e outros produtos [2a].

Até o início do século XIX, pensava-se que a madeira fosse formada por uma única substância, até que estudos desenvolvidos por Payen mostraram que a madeira possui diversos componentes [1]. Em seu trabalho, Payen isolou a celulose e a considerou a substância básica da madeira. Através de vários tratamentos químicos, ele conseguiu remover das fibras celulósicas um material "novo", ao qual denominou "material incrustrado". Atualmente, chamamos essa substância de lignina. A partir de então, outros pesquisadores passaram a solubilizar a lignina e separá-la da celulose utilizando diferentes reagentes. Esses experimentos resultaram no desenvolvimento da indústria de polpação química [1].

1.1) MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS: CONSTITUIÇÃO E USOS

As fibras naturais utilizadas industrialmente provêm, em sua maioria, dos materiais lignocelulósicos. Economicamente, as fibras da madeira (tronco) são as mais importantes e originam-se de árvores do grupo das dicotiledôneas arbóreas (*Angiospermae*, madeiras duras ou porosas, como o eucalipto) e do grupo das coníferas (*Gymnospermae*, madeiras moles ou não-porosas, como o pinho). São também utilizadas fibras de vegetais não-madeira como o algodão (fruto), o sisal (folha), o linho, o rami, o bambu e os resíduos agrícolas, como o bagaço de cana e as palhas de cereais (arroz, milho e trigo). [3,4].

A madeira e demais materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por três substâncias macromoleculares (celulose, lignina e políoses) e, em menor proporção, por componentes de baixa massa molecular (extrativos e cinzas) [2b,5]. Dentre os extrativos (compostos orgânicos) tem-se taninas, flavonóides, terpenos, ácidos graxos e ésteres alifáticos. As cinzas são constituídas principalmente por compostos de silício, potássio, cálcio e magnésio [2b].

Dos componentes macromoleculares, a celulose é uniforme em todos os vegetais. A lignina e as políoses variam em proporção e em composição química [2c,5]. A tabela 1 apresenta os conteúdos de celulose, lignina e políoses determinados para algumas espécies de madeira [2b,5].

TABELA 1: Conteúdos de celulose, políoses e lignina em algumas espécies de madeira [2b,5].

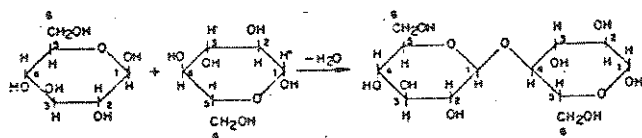
espécie	% celulose	% políoses	% lignina
<i>Abies balsamea</i>	49,4	15,4	27,7
<i>Picea abies</i>	46,0	15,3	27,3
<i>Picea mariana</i>	51,1	15,2	27,3
<i>Pinus radiata</i>	45,5	16,3	26,8
<i>Pinus sylvestris</i>	52,2	13,5	26,3
<i>Betula verrucosa</i>	48,5	25,1	19,4
<i>Fagus sylvatica</i>	49,1	22,0	23,8
<i>Eucalyptus grandis</i> *	55,0	26,2	17,3
<i>Eucalyptus saligna</i> *	54,6	25,8	16,7
<i>Eucalyptus urophylla</i> **	52,7	23,6	18,9

* 7 anos

** 3 anos

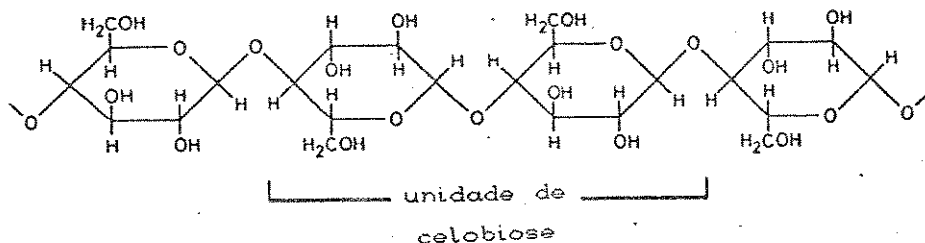
A celulose é a base estrutural das células vegetais, sendo encontrada em todas as plantas independente do grau de desenvolvimento destas. Ela pode ser descrita como um polímero não ramificado cuja unidade é a celobiose (figura 1a), formada por duas moléculas de β -D-glicose ligadas pela eliminação de uma molécula de água entre os grupos hidroxila do C1 de uma molécula de β -D-glicose e C4 da outra (equação 1). A figura 1b mostra a configuração

especial da celulose. Os grupos OH terminais da cadeia celulósica apresentam comportamentos químicos distintos: o C1-OH é um semiacetal, com propriedades redutoras, e o C4-OH é um grupo hidroxil alcoólico, não redutor (figura 1c) [2c].

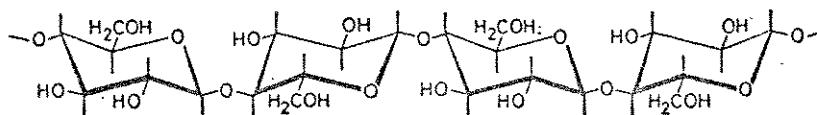


(eq. 1)

a



b



c

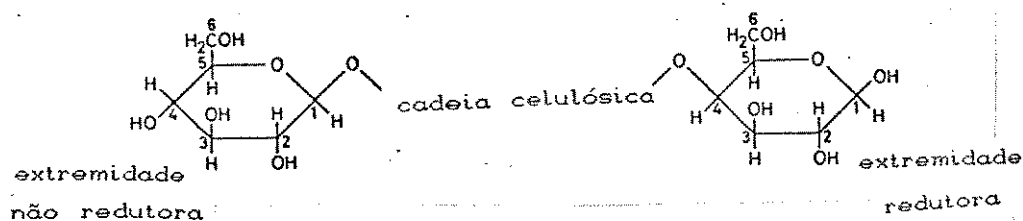


FIGURA 1: Celulose (a) unidade de celobiose; (b) configuração espacial da molécula; (c) extremidades redutora e não redutora [2c].

A massa molecular da celulose varia amplamente ($5,0 \times 10^5$ a $2,5 \times 10^6$ Daltons) dependendo da origem e dos tratamentos aos quais ela foi submetida [2c]. O tamanho da cadeia celulósica é normalmente dado pelo grau médio de polimerização ($\overline{DP}$) (equação 2), que pode ser determinado por métodos como viscosimetria ou osmometria. O $\overline{DP}$ da celulose diminui drasticamente com tratamentos químicos intensos, como os processos de polpação e de branqueamento [2c].

$$\overline{DP} = \frac{\text{massa molecular da celulose}}{\text{massa molecular da unidade de glicose}} \quad (\text{eq. 2}) \quad [2c]$$

A cadeia celulósica é estabilizada através da interação entre grupos OH, que formam pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma cadeia) e intermoleculares (entre unidades de glicose de cadeias celulósicas adjacentes), responsáveis pelo comportamento químico e físico deste polímero natural (figura 2) [2c,5]. As pontes intramoleculares conferem certa rigidez à cadeia celulósica e as pontes intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal (as moléculas de celulose se alinham sucessivamente para formar a parede da célula vegetal). Este sistema regular de pontes de hidrogênio resulta em um sistema ordenado das fibras, que confere características cristalinas ao polímero. A análise por raios-X mostra que as fibras celulósicas possuem regiões cristalinas, que aumentam sua resistência à tração, ao alongamento e à solvatação, e regiões amorfas (desordenadas) que lhe conferem flexibilidade [2c,5].

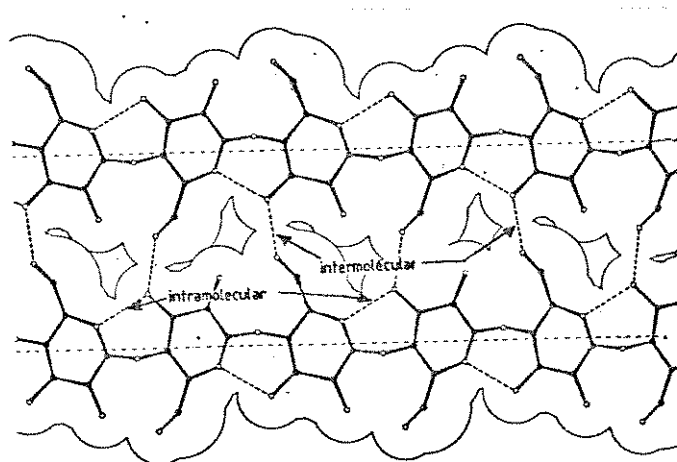


FIGURA 2: Pontes de hidrogênio inter e intramoleculares em duas moléculas adjacentes de celulose [2c].

As polioses estão intimamente associadas à celulose na parede da célula vegetal e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas de baixa massa molecular. Os açúcares que compõem as polioses podem ser divididos em hexoses (glicose, manose e galactose), pentoses (xilose e arabinose) e ácidos urônicos. As polioses isoladas da madeira e demais materiais lignocelulósicos são misturas complexas de polímeros desses açúcares [2d].

Apesar de serem ambas constituídas de açúcares, existem importantes diferenças de comportamento reacional entre a celulose e as polioses, devido principalmente à estrutura física. As polioses são totalmente amorfas e, portanto, menos resistentes ao ataque de agentes químicos. Embora não haja evidências de que a celulose e as polioses estejam ligadas quimicamente, as pontes de hidrogênio e a interpenetração física existente entre elas tornam impossível a sua separação quantitativa. A presença das polioses junto à celulose resulta em importantes propriedades para as fibras, contribuindo para o intumescimento, a mobilidade interna, o aumento da flexibilidade e da área de ligação das fibras [5].

O segundo polímero orgânico mais abundante é a lignina, uma substância que vai sendo gradativamente incorporada durante o crescimento do vegetal (figura 3). Enquanto as várias camadas da parede celular (P, S₁, S₂ e T) são compostas predominantemente de celulose, a lamela média (ML) é constituída principalmente por lignina. A lignina é um componente característico de vegetais superiores aos quais confere maior resistência mecânica e um sistema adequado de transporte de líquidos. A quantidade de lignina presente em diferentes plantas varia muito, assim como também é variável a sua distribuição nas diversas partes de um mesmo vegetal [2e]. Em muitos usos da madeira e de outros materiais lignocelulósicos, a lignina permanece no material, mas para a produção de polpa ela precisa ser degradada e removida. No vegetal, a lignina age como um cimento que une as fibras em uma estrutura rígida. Quimicamente, ela é um polímero de unidades fenil-propânicas unidas principalmente por ligações tipo éter, formando uma estrutura complexa e altamente reticulada. Vários modelos estruturais da lignina têm sido apresentados, baseados em

dados espectroscópicos e em estudos de seus produtos de degradação [1,2e,5]. A figura 4 apresenta um modelo para lignina de *Fagus sylvatica* (madeira dura) isolada por tioacetólise [2e]. A lignina de madeira mole tem menor conteúdo de grupos metoxila, pois predominam as unidades guaiacila (fenilpropano com substituinte $-OCH_3$ na posição 2). Na madeira dura predominam tanto as unidades guaiacila como as siringila (fenilpropano com substituintes $-OCH_3$ nas posições 2 e 6) [2e,5].

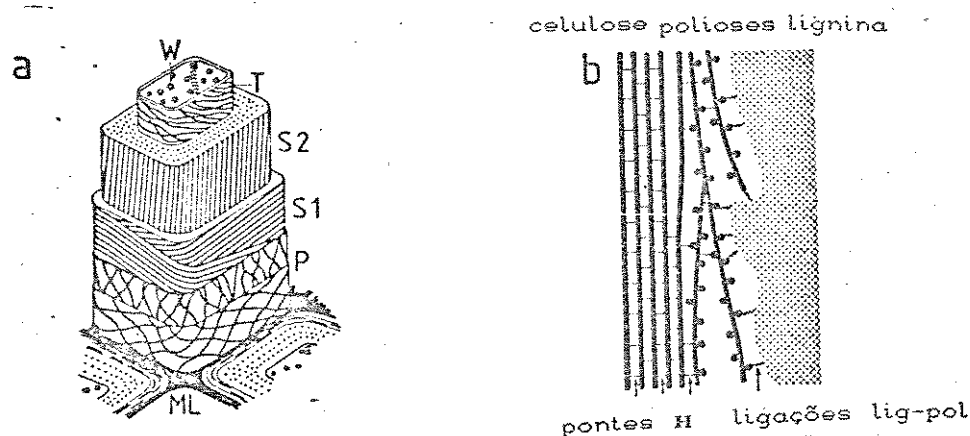


FIGURA 3: Célula vegetal (a) modelo da estrutura da parede celular de traquéias (fibras); (b) esquema da associação celulose-polioses-lignina na parede celular (vista longitudinal) [2b].

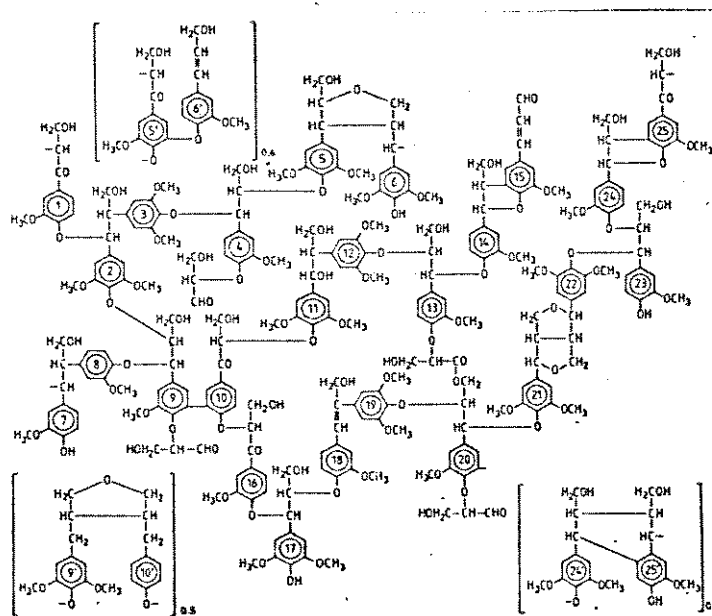


FIGURA 4: Modelo estrutural da lignina de madeira dura (*Fagus sylvatica*) [2e].

Os materiais lignocelulósicos possuem vasta aplicação em sua forma original e podem ser convertidos em produtos de maior valor agregado. Por serem renováveis, constituem a forma mais viável de armazenamento da energia solar [1,2a]. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de utilizar os materiais lignocelulósicos como combustível ou fonte de insumos para a indústria química, substituindo produtos tradicionalmente obtidos do petróleo (figura 5) [1,6,7,8].

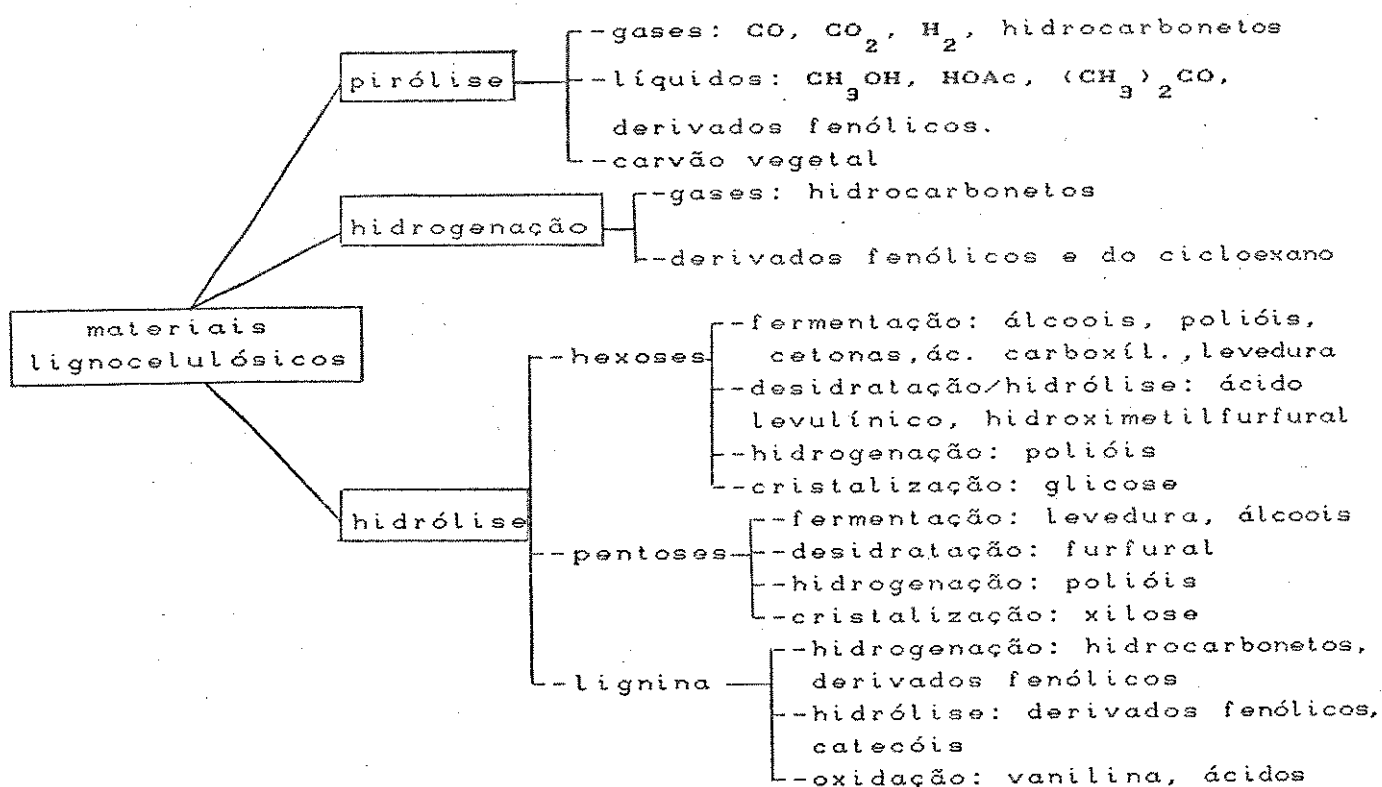


Fig. 5: Obtenção de insumos químicos a partir dos materiais lignocelulósicos [1].

Os resíduos agrícolas também podem ser transformados através dos processos apresentados na figura 5. Além de serem fonte rica de matéria-prima renovável anualmente, não necessitam ser produzidos ou coletados especialmente para esses processos de transformação, pois são rejeitos do beneficiamento de produtos agrícolas. Casca de algodão, bagaço de cana, sabugo de milho e palhas de cereais podem ser hidrolisadas com ácido sulfúrico ou clorídrico para obtenção de açúcares, furfural, ácido levulínico e derivados da lignina

[9a,10,11,12]. A hidrólise seguida de fermentação fornece etanol. A pirólise dos talos de algodão em temperaturas de 100 a 600°C produz alto rendimento em carvão e alcatrão, usados como combustíveis [13]. O bagaço de cana pode ser utilizado na produção de aglomerados [14]. A medula do bagaço de cana, formada principalmente por células parenquimais (que têm a função de armazenamento), possui teores de cinzas e lignina superiores aos encontrados nas fibras. A tabela 2 apresenta a análise dos teores de cinzas, celulose, polioses e lignina de um bagaço de cana, cuja medula é utilizada na produção de ração animal [9a].

TABELA 2: Teores de cinzas, celulose, polioses e lignina no bagaço de cana integral, nas fibras e na medula [9a].

bagaco	% cinzas	% celulose	% polioses	% lignina
integral	2,6	51,2	24,1	20,6
fibras	1,4	52,0	24,7	19,4
medula	5,4	46,2	24,1	21,6

Os processos citados têm por objetivo a degradação dos constituintes macromoleculares dos materiais lignocelulósicos a compostos de baixa massa molecular. No entanto, o principal processo de conversão da madeira é a polpação, que consiste na separação das fibras mediante o uso de energia mecânica e/ou reagentes químicos, obtendo-se a polpa [2f,15]. O objetivo da polpação é remover a lignina (figura 6a) sem degradar a cadeia celulósica, que deve apresentar propriedades adequadas à sua posterior utilização. Como a lignina é quimicamente ligada às polioses (figura 6b e 6c), uma degradação parcial das polioses ocorre no processo de polpação [2f].

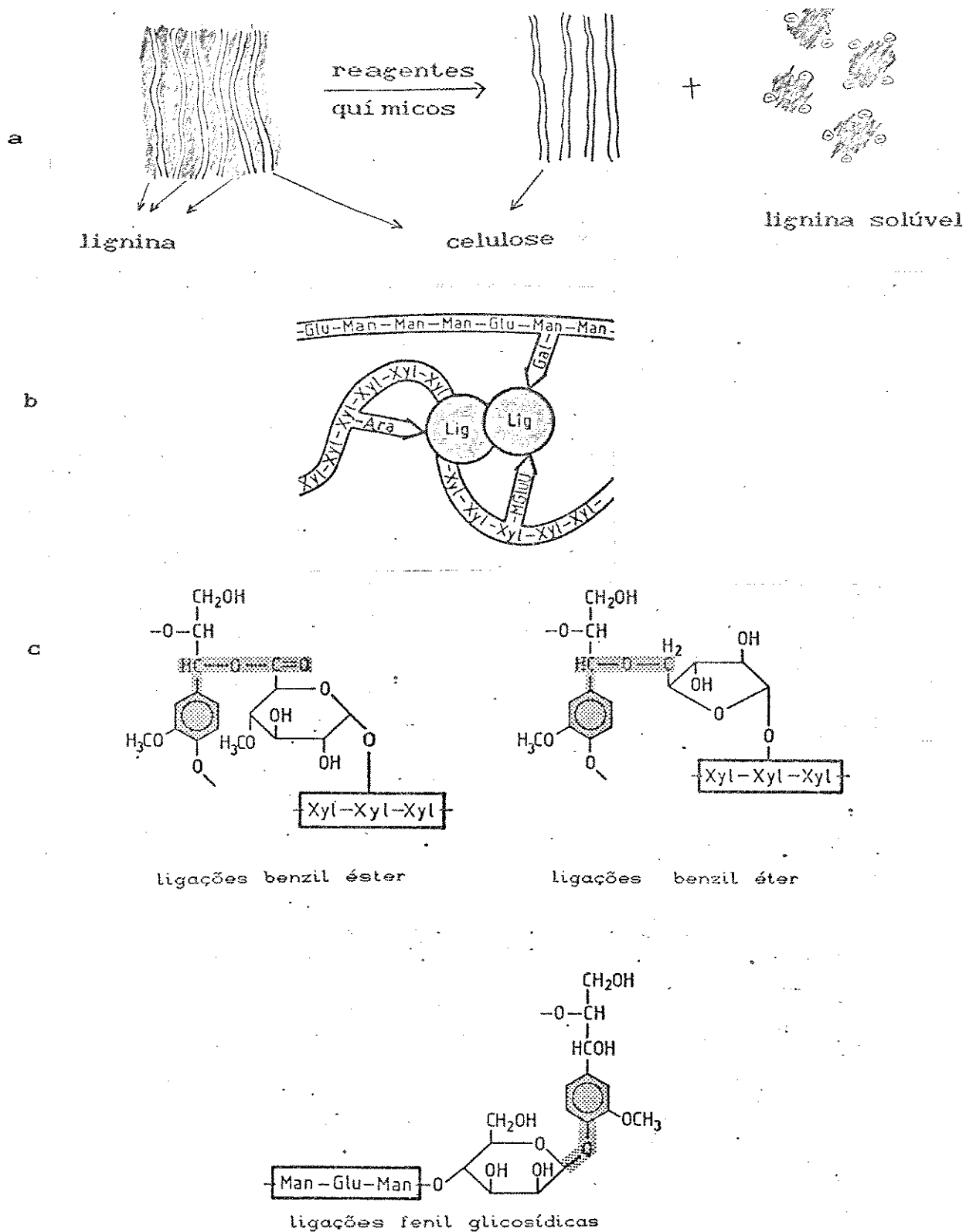


FIGURA 6: (a) representação esquemática da separação das fibras no processo de polpação; (b) esquema das ligações lignina-polioses em materiais lignocelulósicos; (c) tipos de ligações lignina-polioses [26]

Um dos fatores que influencia a escolha de um processo de polpação é a matéria-prima a ser utilizada. A madeira é responsável por mais de 90% da produção mundial de polpa (figura 7a) e, dentre os demais materiais lignocelulósicos, os mais usados para essa finalidade são as palhas de cereais, o bagaço, o junco e o bambu (figura 7b) [16]. A viabilidade da produção de polpa a partir de materiais alternativos, como os talos de girassol, também tem sido estudada [17].

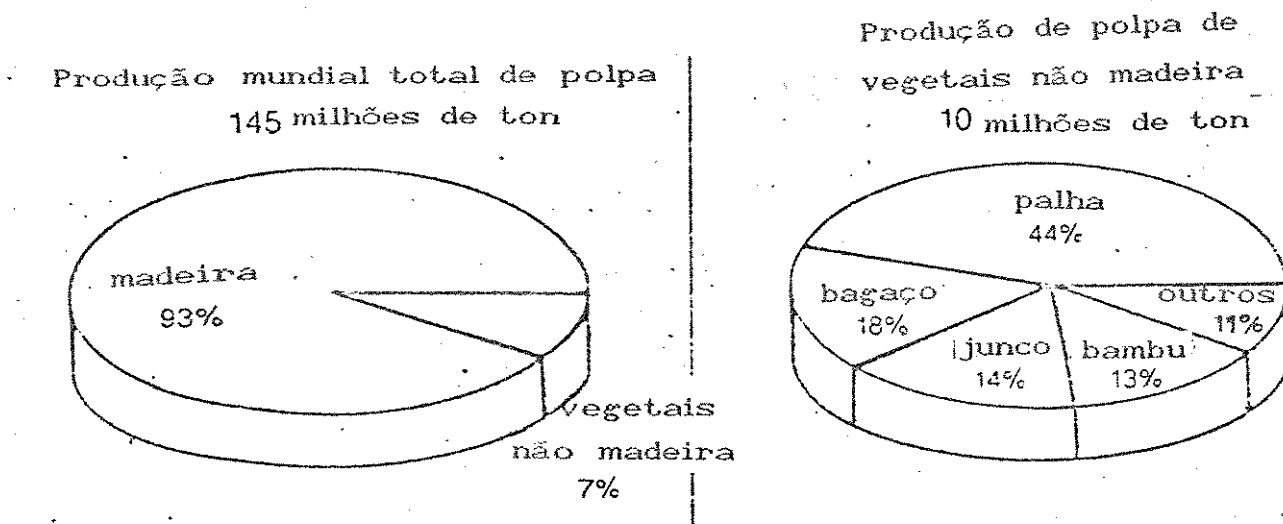


FIGURA 7: Produção mundial de polpa (a) total; (b) a partir de vegetais não-madeira [16].

Na maioria dos casos, a escolha da matéria-prima depende da sua disponibilidade. Nos países europeus, no Canadá e nos Estados Unidos predomina o uso de madeiras moles (fibras longas), principalmente espécies dos gêneros *Pinus* e *Picea*. A produção de polpa de madeiras duras (fibras curtas), principalmente de espécies do gênero *Eucalyptus*, vem aumentando devido às excelentes propriedades que estas polpas apresentam, tornando-as particularmente adequadas para a produção de papéis de escrita e de impressão [18,19]. As espécies de *Pinus* e *Eucalyptus* utilizadas pelas indústrias de polpa no Brasil não são nativas, mas desenvolvem-se mais rapidamente aqui do que em seus países de origem. Atualmente, estima-se que os plantios de *Eucalyptus* no Brasil cubram uma área superior a 3 milhões de hectares (30.000

km²) e os plantios de pinus, mais de 960 mil hectares (9.600 km²) [20].

Os maiores produtores mundiais de polpa de eucalipto são Brasil, Espanha, Portugal, África do Sul e Marrocos [18]. O Brasil exporta parte considerável de sua produção para países europeus, mas o consumo interno também está em expansão. A espécie de eucalipto mais usada no Brasil é o *E. grandis*, que fornece polpas de alta resistência [18].

A produção de polpa a partir de vegetais não-madeira também está em expansão, principalmente em países em desenvolvimento que possuem grande disponibilidade de resíduos agrícolas ou dificuldades para suprir suas indústrias de polpa com madeira [16,21,22]. As polpas não-madeira competem com as polpas de madeiras duras, podendo ser utilizadas para a produção de papéis de escrita e impressão ou para embalagens. A China é o líder mundial na manufatura de polpas não-madeira, produzindo 5 milhões de ton/ano de polpa de palhas de cereais [16,23].

O aumento da participação das polpas não-madeira na produção mundial é devido principalmente aos avanços tecnológicos relacionados ao uso do bagaço de cana. Inicialmente houve o desenvolvimento de um método eficiente de desmedulamento e sistemas adequados de armazenamento do bagaço úmido sem prejuízo à sua qualidade. Posteriormente foram desenvolvidos sistemas contínuos de polpação rápida para bagaço e palhas de cereais (capazes de realizar o cozimento em menos de 10 min). Atualmente há uma fábrica produzindo 300 ton/dia de polpa branqueada de bagaço em Formosa (Ásia). Papéis de alta qualidade contendo grandes proporções de polpa de bagaço são produzidos em Cuba [24] e na Argentina, sendo o excedente da produção exportado para os Estados Unidos [16]. Na Índia, Colômbia, México e África do Sul também existem várias indústrias bem sucedidas na produção de papéis e papelão a partir do bagaço [9,16,25]. No Brasil, apesar da grande disponibilidade de bagaço de cana, sua utilização pela indústria de polpa é limitada às sobras, sendo a maior parte queimada nas caldeiras das usinas [4].

1.2) PROPRIEDADES DAS POLPAS

As polpas celulósicas devem apresentar propriedades adequadas para serem utilizadas na fabricação de papel. Essas propriedades dependem da matéria-prima e do processo de polpação utilizados e serão apresentadas aqui para que no item 1.3 os processos de polpação sejam citados e relacionados com a qualidade das polpas que produzem.

O número Kappa fornece uma indicação do teor de lignina residual na polpa e é determinado através da oxidação da lignina com solução de KMnO_4 e titulação iodométrica do excesso, em condições padronizadas [26]. Nessas condições, a solução de permanganato oxida seletivamente a lignina a compostos solúveis em água, não reagindo com os polissacarídeos. A parte aromática da lignina é completamente degradada e a parte alifática pode ser recuperada na forma de ácidos carboxílicos [27]. A avaliação do número Kappa por métodos espectroscópicos [28,29] ou através da análise elementar da polpa [30], tem sido estudada na tentativa de minimizar os erros do método por via úmida.

A viscosidade é determinada em função do tempo de escoamento de uma solução de polpa, fornecendo o grau médio de polimerização da celulose, sendo assim uma relativa indicação de sua degradação no processo de polpação [31]. A dissolução da celulose se dá pela degradação da estrutura fibrosa (quebra das ligações intermoleculares) e resulta na separação das cadeias poliméricas [2c]. Os solventes mais usados são soluções de complexos cobre-amina, tais como hidróxido de tetra-amin-cobre(II) bis(etilenodiamina)di-hidroxi-cobre(II) (figura 8). Eles têm a desvantagem de que a celulose solubilizada é sensível à degradação pelo oxigênio atmosférico. As soluções de complexos de cádmio-amina e tartarato férrico de sódio foram estudadas mais recentemente como solventes, sendo que a celulose solubilizada é mais estável. Outros solventes, como ácidos concentrados, transformam a celulose em derivados ou compostos de adição [2c,32].

A difração de raios-X é uma técnica muito utilizada para a caracterização de polímeros, fornecendo informações sobre a estrutura cristalina. Nos materiais celulósicos esta análise é

utilizada como um método comparativo [7], podendo determinar-se a razão relativa entre as intensidades do pico correspondente à região cristalina e da curva correspondente à região amorfa [9b].

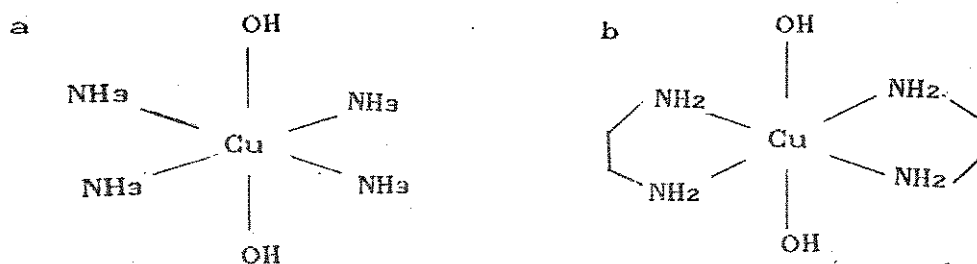


FIGURA 8: Fórmula estrutural dos complexos: (a) hidróxido de tetra-amin-cobre(II) e (b) bis(etilenodiamina)di-hidroxi cobre(II).

Outras propriedades químicas das polpas são o pH, a umidade, a solubilidade em NaOH a diversas concentrações e o número de cobre (indica o conteúdo de grupos carbonila nos carboidratos) [32]. Uma determinação quantitativa dos carboidratos presentes na polpa pode ser feita por pirólise rápida seguida de análise por cromatografia gasosa [33].

As polpas apresentam propriedades ópticas e mecânicas. As propriedades ópticas estão relacionadas com a absorção ou reflexão da luz e indicam a necessidade ou não de um processo de branqueamento. As propriedades ópticas de maior interesse são cor, alvura (fator de reflectância no azul), opacidade e reversão (estabilidade da alvura) [34,35]. As propriedades mecânicas das polpas estão relacionadas à sua resistência e incluem índice de rasgo, índice de estouro e comprimento de auto-ruptura, dentre outras [36]. As propriedades do papel produzido dependem das propriedades da polpa, dos aditivos e do processo de formação da folha [37,38].

1.3) PROCESSOS DE POLPAÇÃO

A primeira avaliação feita após a polpação é o rendimento em polpa, que é um parâmetro para a classificação dos processos e depende fundamentalmente da matéria-prima e das condições de cozimento. Pode-se avaliar o rendimento total como a relação

percentual entre a massa de polpa obtida e a massa inicial de material lignocelulósico. No entanto, é mais adequado avaliar o rendimento depurado, ou seja, o rendimento em polpa celulósica após remoção dos rejeitos (cavacos mal cozidos e fragmentos de casca) e impurezas de origem não-vegetal (areia, pedras e compostos de metais) [39]. Uma classificação dos processos de acordo com seus rendimentos em polpa é apresentada na tabela 3 [15].

TABELA 3: Classificação dos processos de polpação com base no rendimento em polpa [15].

processo	rendimento sobre madeira (%)
mecânico	95-98
termo e quimiomecânico	85-95
semiquímico	65-85
químico de alto rendimento	50-65
químico	40-50
químico para polpa de dissolução*	30-40

* polpa destinada à preparação de derivados celulósicos

Os processos mecânicos separam as fibras do material lignocelulósico pela aplicação de forças de cisalhamento, sem isolar a lignina e as polioses e por isso, apresentam alto rendimento [15]. Os processos termo e quimiomecânicos [40,41] removem um pouco da lignina e, pela menor ação mecânica, danificam menos as fibras. Os processos químicos produzem polpa altamente deslignificada, com uma degradação parcial das polioses e da celulose e são responsáveis por cerca de 70% da produção mundial de polpa, com destaque para os processos sulfato (kraft) e sulfito (figura 9) [2f,15].

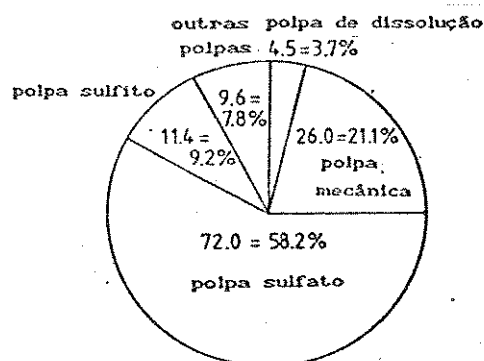


FIGURA 9: Produção mundial de polpa por diferentes processos (2f)

O processo sulfato é um processo alcalino de polpação onde os agentes ativos são o hidróxido e o sulfeto de sódio. O cozimento é realizado entre 2 e 5 h, a 170-177°C sob pressão de 6,8-9,2 bar [15,42a]. Pode ser utilizado para qualquer espécie de madeira [2g,18] e para bagaço de cana [43], produzindo polpas com número Kappa em torno de 30 (cerca de 5% de lignina residual), de alta resistência, mas baixa alvura. O branqueamento da polpa kraft tem um alto custo e normalmente é feito com cloro e dióxido de cloro [43,44]. Sistemas alternativos de branqueamento com oxigênio [45,46], peróxido de hidrogênio [47,48], e fungos [49] têm sido desenvolvidos para diminuir a presença de organoclorados (agentes carcinogênicos e mutagênicos) tanto na polpa como nos efluentes [50,51]. A recuperação dos reagentes do cozimento kraft é viável, mas exige um sistema complexo. A queima da lignina nos fornos das indústrias gera uma economia de 89% do combustível necessário. Por isso a recuperação total da lignina kraft não é viável [52]. Por outro lado a recuperação da lignina pode ser feita por ultrafiltração [53] ou por precipitação com ácido [54], que separa cerca de 10% da lignina do licor negro, vendida como aditivo para cimentos, agente dispersante para corantes [52], ou em formulações de herbicidas [55,56] e de resinas adesivas para aglomerados [57,58]. Também é viável a conversão térmica dos componentes orgânicos do licor negro em um óleo combustível [59,60]. Uma variante do processo kraft é o processo soda de polpação, no qual o agente ativo é o hidróxido de sódio [61]. O processo soda é bastante utilizado para polpação de resíduos agrícolas [23,62], inclusive para produzir polpas de dissolução a partir do bagaço [63].

O processo sulfito de polpação utiliza sais sulfito, como CaSO_3 , NaHSO_3 , Na_2SO_3 e MgSO_3 , com o meio de cozimento ácido ou neutro [64]. O cozimento é tipicamente realizado entre 5,5 e 7 h a uma temperatura máxima de 150°C sob pressão de 5,5-7,5 bar [42a]. Apesar de produzir polpas de alta qualidade, com maior alvura do que as polpas Kraft, o processo sulfito é limitado quanto às espécies de madeira que podem ser usadas como matéria-prima [64]. Sistemas pouco poluentes de branqueamento de polpas sulfito também têm sido desenvolvidos [45,65]. A lignina é recuperada a partir do licor na forma de lignossulfonatos [66], com vasta aplicação como

estabilizadores de emulsões de asfalto, aglutinantes de tintas de impressão e aditivos em látex [42b], para produção de vanilina [67] e em formulações de resinas adesivas para compensados e aglomerados [68,69,70]. Modificações do processo sulfito com a adição de antraquinona têm sido extremamente úteis na polpação de madeiras moles [71] e de bagaço de cana [25,72], por aumentar a velocidade da deslignificação, mantendo bons rendimentos em polpa.

Devido ao alto custo e à poluição ambiental causada pelos processos químicos convencionais de polpação, o desenvolvimento de tecnologias alternativas tem despertado interesse há um longo tempo. A polpação organosolv é uma opção conhecida desde a década de 30, mas sua aplicação só foi viabilizada recentemente [73,74]. Ela é baseada no uso de solventes orgânicos, combinados ou não com água na presença ou ausência de catalisadores ácidos ou básicos [51,73,74,75].

As expectativas de que os processos organosolv possam substituir totalmente os processos convencionais não são realistas [75]. A aplicação industrial dos processos organosolv visa suprir a demanda futura de polpa e papel, que deverá apresentar entre 1990 e 1995 um crescimento de 3% nos países desenvolvidos e 5% nos países em desenvolvimento [25]. A viabilidade econômica da implantação de indústrias de polpa organosolv de pequeno e médio porte (ca. US\$ 100 milhões para uma produção de 150-250 ton polpa/dia) [73,76] torna esses processos muito atrativos, pois o custo de montagem de uma indústria de polpa kraft é bastante superior (US\$ 500 milhões para uma produção de 800 ton polpa/dia) [77].

Os processos organosolv podem também ser utilizados como pré-tratamentos para a conversão de materiais lignocelulósicos em seus constituintes básicos: celulose (enzimaticamente hidrolisável), lignina (na forma polimérica e livre de enxofre) e açúcares (hexoses e pentoses) [75,78,79].

Em princípio, muitos solventes podem ser usados na polpação organosolv, desde que solubilizem a lignina. Solventes com alto ponto de ebulição deslignificam o material à pressão ambiente, mas são de difícil recuperação. Como exemplos, temos os processos que combinam trietilenoglicol com cloreto de alumínio ou etilenoglicol com ácido salicílico, que apresentam resultados similares [75]. Por

outro lado, o processo que utiliza fenol aquoso e ácido clorídrico apresenta melhores resultados, principalmente para madeiras duras; madeiras moles necessitam de tempos longos de cozimento, obtendo-se polpas de qualidade inferior [75]. Solventes com ponto de ebulição inferior ao da água, como alguns álcoois e o acetato de etila, são usados preferencialmente em sistemas organosolv sob pressão, pois são recuperados por destilação simples [74]. No sistema acetona/água/ FeCl_3 a 150°C , foi mostrado que o aumento da pressão melhora a deslignificação do bagaço de cana de 9,0% a 2 bar para 25,4% a 70 bar. Pressões maiores causam degradação da celulose [80].

Ainda não foi encontrado um processo organosolv ideal, que deslignifique satisfatoriamente todas as espécies de madeira e os vegetais não-madeira, sem forte degradação da celulose. Sabe-se que tanto o efeito do solvente como o do pH são fatores importantes no controle do processo [81]. Os processos originalmente patenteados por Kleinert e Tayenthal [82] e por Aronovsky [83] não utilizavam catalisadores. Posteriormente, Kleinert mostrou que soluções aquosas de etanol são melhores agentes deslignificantes do que o etanol anidro e que a adição de pequenas quantidades de um ácido inorgânico aumenta a velocidade da deslignificação [73].

A dissolução da lignina nos processos organosolv é resultado da hidrólise de ligações do tipo éter, como as ligações α -aryl-éter e β -aryl-éter da macromolécula de lignina (figura 10a) [74]. A constante de velocidade obtida para a deslignificação de madeira dura ("cottonwood") no sistema metanol/água catalisado por H_2SO_4 corresponde a uma energia de ativação de $19,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, valor que sugere que a velocidade do processo é determinada pela clivagem de ligações α -aryl-éter na matriz polimérica, conforme estudos em compostos modelo de lignina. Para a clivagem de ligações β -aryl-éter, a energia de ativação tem um valor mais alto (36 kcal mol^{-1}) [74]. O mecanismo da hidrólise α -aryl-éter (figura 10b) envolve um cátion benzílico como intermediário, que reage com a água ou outro nucleófilo presente. Reações paralelas como a condensação entre núcleos aromáticos da lignina (figura 10c) podem ocorrer devido à alta concentração de lignina solubilizada que permanece na matriz lignocelulósica [74].

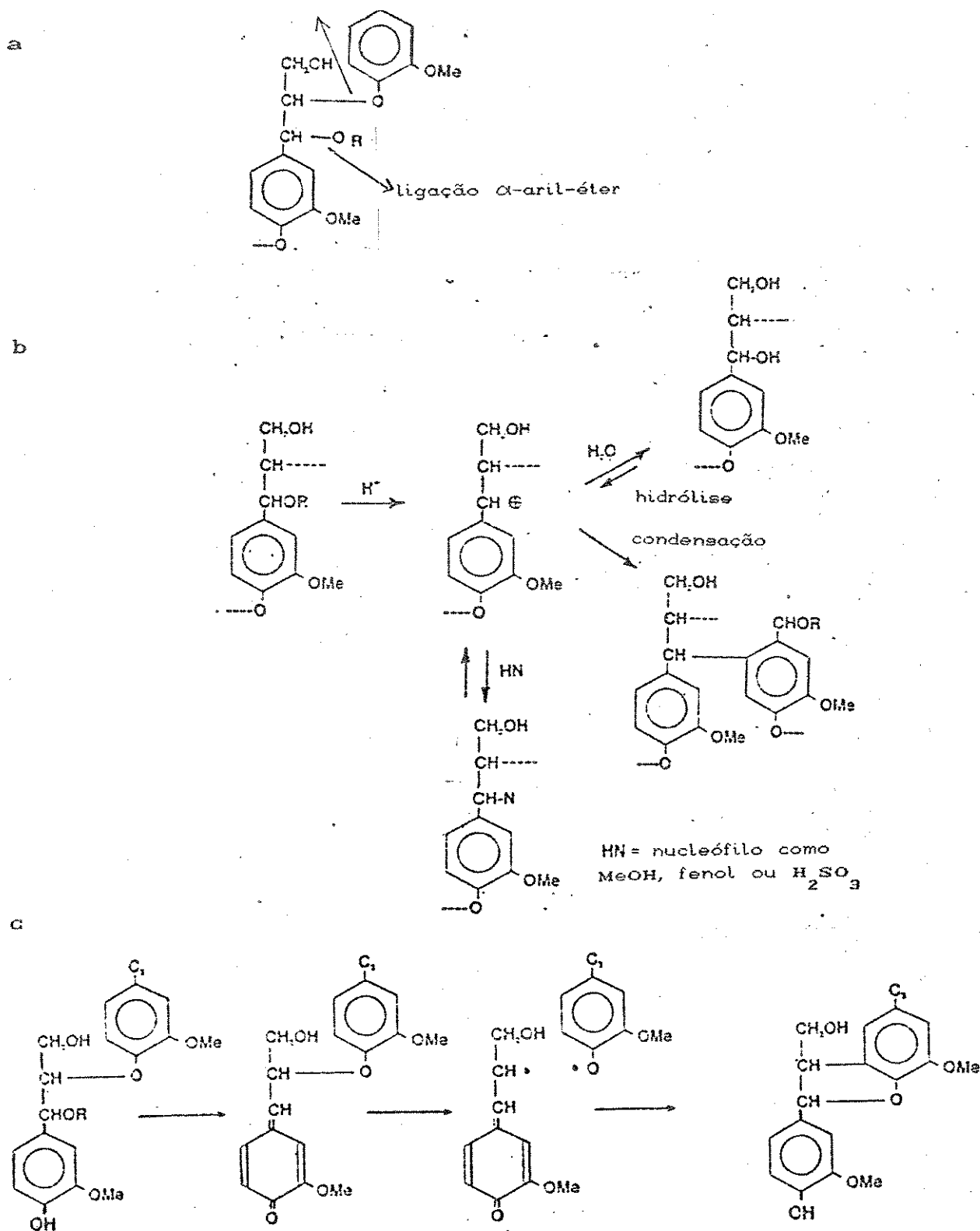


FIGURA 10: Reações da lignina sob condições organosolv
 (a) ligações α -aryl-éter e β -aryl-éter; (b) hidrólise ácida
 e reações posteriores na clivagem das ligações α -aryl-éter;
 (c) reação de condensação de núcleos aromáticos da lignina
 após clivagem homolítica β -aryl-éter [74]

O processo organosolv Alcell ou APR ("Alcohol Pulping and Recovery"), patenteado por Diebold et al. [84] em 1978, é uma versão moderna do processo de Kleinert, com aplicação industrial. Uma fábrica Alcell pode ser construída por cerca de 50% dos custos de uma fábrica kraft. O processo Alcell baseia-se em uma extração contínua dos cavacos de madeira com etanol 40-60% em 3 estágios, a 190-200°C. O tempo total do processo de extração é 3 h e o solvente é continuamente reciclado por evaporação tipo "flash" do licor negro [73]. A lignina é separada do licor negro concentrado por centrifugação, recuperando-se de 50 a 70% de seu conteúdo no material inicial. As polpas de madeiras duras produzidas na planta piloto Alcell apresentam valores de número Kappa de 14 a 38 (2 a 6% de lignina residual) e viscosidade de 10 a 43 cP [73]. As propriedades ópticas e a resistência das polpas branqueadas foram similares às de polpas kraft e sulfito das mesmas espécies de madeira. O processo é limitado em sua capacidade de deslignificar madeiras moles e madeiras duras de alta densidade [85]. A produção de viscose a partir de polpas de dissolução obtidas pelo processo Alcell mostra o potencial de sua aplicação [76]. O sucesso da produção de polpa Alcell em escala de planta piloto levou a aplicação em escala comercial, em uma fábrica que está em construção no Canadá [76].

Em sistemas com metanol ou etanol aquoso, o uso de H_2SO_4 em baixa concentração ($< 0,01 \text{ M}$) acelera a deslignificação e a temperatura do cozimento pode ser reduzida de 200°C para 170°C. Concentrações de H_2SO_4 acima de 0,01 M causam degradação da celulose [75]. O uso de SO_2 nos sistemas com metanol ou etanol aquoso, gera um ácido sulfônico forte pela reação com a lignina, que catalisa o processo [74,75,86]. A polpação de madeiras duras no sistema etanol/água/ SO_2 produz polpas com 50-52% de rendimento contendo cerca de 7% de lignina residual [86]. A utilização de reatores contínuos de polpação em processo com etanol/água em meio fracamente ácido, melhora os resultados em relação aos reatores batelada, pois a lignina solubilizada é removida continuamente do meio, evitando sua repolimerização e condensação [87].

Alguns processos organosolv utilizam meios tamponados para evitar o abaixamento do pH do licor, causado pela liberação de

ácido acético de grupos acetato presentes na estrutura das polioses [81]. Como o meio permanece aproximadamente neutro, temperaturas mais altas podem ser usadas no cozimento sem causar danos às polpas. Um licor etanol/água/metilanttraquinona tamponado com bicarbonato de sódio é capaz de polpear madeiras duras em apenas 20 minutos a temperaturas de 200-240°C. Nessas condições são obtidas polpas com rendimentos de 60-70%, conteúdo de lignina residual inferior a 10% e viscosidade na faixa de 27 a 31 cP [88]. No sistema etanol/água tamponado com bicarbonato de sódio na ausência de metilanttraquinona, a polpação de álamo (madeira dura) a 230°C por 15 min produz polpa com 57% de rendimento e 6,5% de lignina residual [89]. O processo de polpação com metanol/água, tamponado por sais solúveis de metais alcalino-terrosos (NAEM - Neutral Alkali Earth Metal) pode ser utilizado tanto para madeiras duras como para madeiras moles. A polpação metanol/água/NAEM produz polpas com rendimentos em torno de 60%, conteúdo de lignina residual de 2 a 12% e viscosidade entre 28 e 55 cP [81,90]. O estudo de agentes neutralizantes no sistema cresol/água mostrou que aminas primárias e terciárias diminuem consideravelmente a degradação dos carboidratos [91].

Processos organosolv alcalinos produzem polpa de maior resistência do que os processos ácidos e os não-catalisados e são capazes de deslignificar várias espécies de madeiras moles, além das madeiras duras [75]. Os processos organosolv alcalinos são, na verdade, processos mistos nos quais os agentes de deslignificação são o NaOH e o Na₂SO₃ e o solvente orgânico apenas promove a dissolução da lignina [75,85]. A maior desvantagem desses processos é a necessidade de um complexo sistema de recuperação do solvente orgânico e da grande quantidade de álcali utilizada [81]. Sistemas organosolv para polpação de madeira de eucalipto com etanol/água/soda desenvolvidos no Brasil resultam em polpas com propriedades similares às polpas kraft e superiores às polpas soda [92,93]. Os dois processos alcalinos mistos em estágio mais avançado de desenvolvimento são o Organocell e o ASAM [85].

A ênfase no desenvolvimento do processo Organocell na Alemanha, foi a polpação de madeiras moles utilizando um solvente orgânico aquoso, com a finalidade de obter polpas de alta

resistência, por um custo financeiro e ambiental aceitável. O processo Organocell utiliza um cozimento metanol/soda [77,81] ou etanol/soda [85] em dois estágios. A adição simultânea do solvente orgânico e do álcali não produziu polpa com as propriedades desejáveis. As polpas apresentaram melhor qualidade em um sistema onde os cavacos são impregnados e cozidos com a solução aquosa de álcool no primeiro estágio e extraídos com álcali no segundo estágio. Em sistema pressurizado, com cozimento a 195°C e extração a 165°C, as polpas obtidas a partir de madeiras moles apresentaram número Kappa abaixo de 20 (menos de 3% de lignina residual), altos valores de viscosidade e propriedades de resistência similares às polpas kraft [77]. O álcali é recuperado do licor negro por eletrólise e a lignina Organocell é isolada como um material altamente pulverizado e de baixa massa molecular [85,94]. Uma planta piloto com capacidade de produção de 5 ton/dia de polpa branqueada já está em funcionamento em uma área residencial de Munique, sem causar o desagradável odor característico das fábricas convencionais de polpa [77].

O processo ASAM (Alkaline Sulfite Anthraquinone Methanol), também desenvolvido na Alemanha, tem apresentado bons resultados tanto na polpação de madeiras duras [95] como de madeiras moles [85]. A desvantagem é a reintrodução do uso de sulfito (Na_2SO_3) o que no entanto facilita sua adaptação às fábricas já existentes [96,97]. O álcali utilizado pode ser NaOH ou Na_2CO_3 e o cozimento é realizado em aproximadamente 2,5 h à temperatura máxima de 180°C. Polpas são obtidas com número Kappa de aproximadamente 20 e 10 (cerca de 3% e 1,5% de lignina residual), a partir de madeiras moles e duras, respectivamente. As polpas ASAM são de fácil branqueamento, sendo necessária uma pequena carga de cloro ou o uso de peróxido de hidrogênio [95,98]. Mesmo após o branqueamento, a polpa ASAM apresenta resistência similar à da polpa kraft [85].

1.4) PROCESSOS DE POLPAÇÃO COM ÁCIDO ACÉTICO

Os ácidos orgânicos começaram a ser utilizados nos processos organosolv de polpação como catalisadores. Os ácidos acético, oxálico e salicílico adicionados a licores álcool/água aceleram a

deslignificação, mas não apresentam vantagens específicas [75]. Em um sistema organosolv com etanol 40-60%, o aumento da concentração de ácido acético de 0 a 20% aumenta a deslignificação, mas também aumenta a degradação da celulose [99]. Na polpação de faia (madeira dura) com 2-cloroetanol 90% por 3 h a 106°C, obtém-se polpa com 2,8% de lignina residual. A substituição parcial do 2-cloroetanol por ácido acético resultou em polpa com melhores valores de viscosidade [100]. Um sistema organosolv com licor ácido acético/água/2-cloroetanol 85:10:5 mostrou-se mais vantajoso, por ser capaz de polpear madeira de abeto (madeira mole) em 2 horas a 110°C, produzindo polpa com rendimento acima de 50% e cerca de 6% de lignina residual [101].

Recentemente, ácidos carboxílicos têm sido aplicados efetivamente como solventes em processos organosolv. Os ácidos mais utilizados são o fórmico [102,103] e o acético [104,105,106] que têm as vantagens de serem reagentes de baixo custo e permitirem o cozimento a baixa temperatura sem pressão adicional. A polpação com ácido fórmico tem sido utilizada para madeiras duras [102] e moles [103]. A polpação de cavacos de *Eucalyptus grandis* com ácido fórmico 86% e 0,22% de HCl como catalisador, a 90°C durante 1,5 h sob agitação, produz polpa com 57,3% de rendimento depurado e 19,6% de lignina residual [102].

O processo denominado acetosolv, patenteado por Nimz e Casten [107] em 1986, consistia do cozimento de madeiras moles com ácido acético 95% e pequenas quantidades de HCl, por 4 h a 113°C, seguido de extração alcalina, produzindo polpas com 46,7% de rendimento, número Kappa 30,2 (cerca de 4,5% de lignina residual) e boas propriedades de resistência. O processo foi otimizado com o uso de ácido acético 93% no cozimento a 110°C, seguido de extração com ácido acético a quente [108]. Nessas condições são obtidas polpas de madeiras moles com número Kappa inferior a 20 (menos de 3% de lignina residual) e de madeiras duras, inferior a 15 (menos de 2,5% de lignina residual) [109,110]. O sistema também se mostrou adequado para a polpação de vegetais não-madeira [110]. Além da baixa temperatura, o cozimento no processo acetosolv é realizado à pressão normal. O ácido acético é recuperado por destilação azeotrópica [111] onde o HCl é removido quando 30% da massa do

licor é evaporada [112]. A polpa acetosolv é de fácil branqueamento, dispensando o uso de compostos clorados. O peróxido de hidrogênio apresenta eficiência similar à do ClO_2 no branqueamento de polpas acetosolv [110,113], mas o ozônio é mais seletivo em meio contendo ácido acético [109,110,114,115]. A lignina acetosolv é recuperada por precipitação com água quente e sua utilização já tem sido estudada [116]. A figura 11 apresenta um esquema da planta-piloto do processo acetosolv [109].

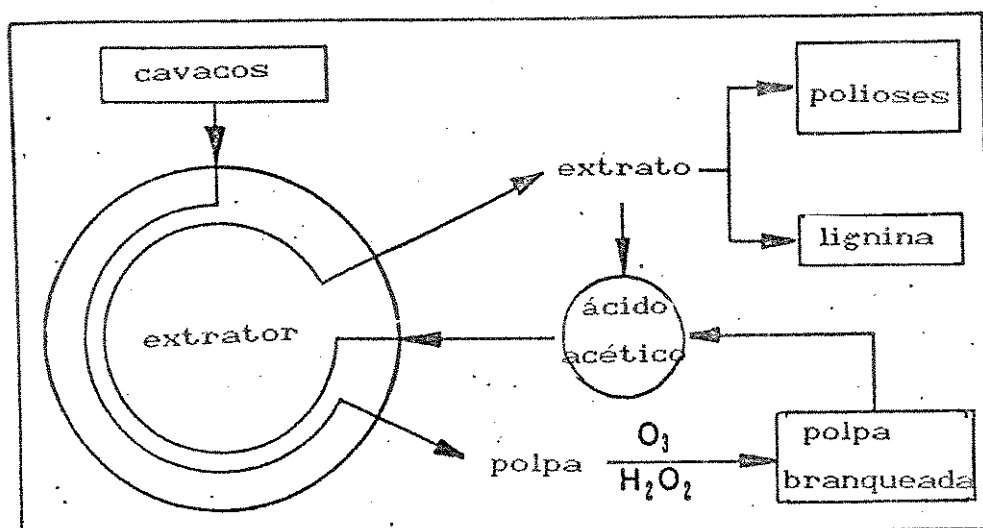


FIGURA 11: Esquema do processo de polpação acetosolv utilizando extração contra-corrente [109].

2) OBJETIVOS

Os materiais lignocelulósicos são muito abundantes em nosso país e o aproveitamento integral desses materiais traz grandes benefícios ambientais e econômicos.

O objetivo deste trabalho é a adequação do processo de polpação acetosolv às matérias-primas nacionais, como o bagaço de cana e a madeira de eucalipto. Para isso, realizamos:

- a otimização do rendimento e número Kappa das polpas em função do tempo de cozimento, da relação solvente/material, da natureza e quantidade do catalisador e das dimensões dos cavacos de madeira;
- a determinação da viscosidade das polpas para avaliar o grau de degradação da celulose, que influencia sua posterior utilização;
- a caracterização das polpas por difração de raios-X e espectrometria no IV para avaliar, respectivamente, sua cristalinidade e sua acetilação;
- a caracterização da lignina isolada por seu conteúdo de lignina Klason e por espectrometria no IV e de RMN ^{13}C , para verificar detalhes de sua estrutura e propor uma possível utilização;
- a correlação teor de lignina Klason/número Kappa das polpas, para avaliar a concordância de nossos resultados experimentais com dados da literatura.

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) REAGENTES

Os seguintes reagentes foram utilizados na realização deste trabalho:

- ácido acético: fornecido pela Hoechst e purificado por destilação a pressão normal. A fração coletada a 118°C foi caracterizada por espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) em um espectrômetro Varian T 60.
- ácido bromídrico 48% p.a. - Vetec
- ácido clorídrico 37% p.a. - Merck
- ácido perclórico 70% p.a. - Nuclear
- ácido sulfúrico 96% p.a. - Merck
- amido solúvel p.a. (para iodometria) - Vetec
- amônia (28-30%) - Vetec
- benzeno p.a. - Grupo Química
- biftalato de potássio p.a. - Qeel
- brometo de potássio para espectrometria - Riedel de Haen
- α-celulose 99,5% - Sigma
- cicloexano - Nitrocarbano
- cloreto de bário p.a. - Labsynth
- cloreto férrico anidro para síntese - Merck
- cloreto de lítio p.a. - Riedel de Haen (3% de umidade)
- cloreto de zinco p.a. - Riedel de Haen (10% de umidade)
- clorito de sódio técnico (~ 80%) - Fluka
- dicromato de potássio p.a. - Vetec
- etanol absoluto p.a. - Merck
- etilenodiamina 98% para síntese - Vetec
- fenolftaleína (solução indicador)
- hidróxido de sódio p.a. - Merck
- iodeto de potássio neutro p.a. - Merck
- metanol p.a. - Merck
- oxalato de sódio p.a. - Vetec
- permanganato de potássio p.a. - Cinética Química
- sulfato de cobre pentaidratado p.a. - Cinética Química

- tiocianato de amônio p.a. - Vetec
- tiosulfato de sódio pentahidratado p.a. - Cinética Química

3.2) ANÁLISE QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O bagaço de cana e a madeira de *Eucalyptus grandis* foram fornecidos pela Ripasa - Celulose e Papel. O bagaço foi recebido picado (1,5-4,0 cm de comprimento, 0,1-0,3 cm de largura e 0,1-0,2 cm de espessura) e após passar por um processo de desmedulamento por via úmida (tratamento com jatos de água quente, sobre peneiras e com agitação) e por um processo de pré-extração. A madeira de *E. grandis*, com 6 anos de idade, foi recebida sem casca, sem nós e picada em cavacos selecionados em "finos" (1,5-2,0 cm de comprimento, 0,2-0,4 cm de largura e 0,1-0,3 cm de espessura), 1/4" (1,5-2,0 cm de comprimento, 1,0-1,5 cm de largura e 0,4-0,6 cm de espessura) e 1/2" (2,0-2,5 cm de comprimento, 2,0-2,5 cm de largura e 0,6-0,9 cm de espessura). Para os procedimentos de análise da madeira, com exceção do teor de umidade, os cavacos 1/4" foram moídos e peneirados, utilizando-se a fração entre 32 mesh (abertura de 0,500 mm) e 150 mesh (abertura de 0,106 mm).

Todas as análises descritas abaixo foram feitas em duplicata.

3.2a) Determinação do teor de umidade [117]

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

3.2b) Determinação do teor de cinzas [117]

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

3.2c) Determinação do teor de extrativos [117]

Pesou-se cerca de 3 g com precisão de 0,1 mg do material, que

foi acondicionado em um cartucho de papel de filtro e extraído em Soxhlet utilizando 100 mL de uma mistura cicloexano/etanol 1:1 ou benzeno/etanol 2:1, até que a mistura de solventes ficasse incolor. Após secagem do material em estufa a $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$, pesagem e determinação do teor de extrativos em solvente orgânico, ele foi extraído com 100 mL de água a 60°C em um erlenmeyer sob agitação, filtrado em funil de Büchner, lavado com porções de água a 60°C e novamente colocado em estufa até peso constante.

3.2d) Determinação do teor de lignina [117]

Pesou-se em um tubo de ensaio de 30 mL cerca de 0,3 g com precisão de 0,1 mg do material seco em estufa e adicionou-se 3,0 mL de H_2SO_4 72%. O recipiente foi mantido em banho termostatzado a $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ sob constante agitação com um bastão de vidro durante 90 min. Em seguida, seu conteúdo foi transferido para uma ampola de vidro de 150 mL junto com 84,0 mL de H_2O . A ampola fechada foi colocada em estufa a $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 60 min e, após resfriamento sob água corrente, seu conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado.

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

Uma alíquota de 2,00 mL do filtrado foi diluída a 25,00 mL em balão volumétrico e o espectro na região do ultravioleta foi registrado entre 200 e 300 nm utilizando H_2SO_4 0,024 M como referência. A concentração de lignina solúvel em ácido foi calculada por:

$$C_1 = \frac{4,53 A_{215} - A_{280}}{299,1} \quad (\text{eq. 3})$$

sendo C_1 : concentração de lignina em g/L na solução diluída

A_{215} : valor da absorbância a 215 nm

A_{280} : valor da absorbância a 280 nm.

Esta equação foi obtida pela resolução simultânea de:

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_l$$

$$\text{e } A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_l$$

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

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

C_d a concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em g/L [118].

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

3.2e) Determinação do teor de holocelulose [119]

Pesou-se cerca de 3 g com precisão de 0,1 mg do material seco em estufa (e extraído, no caso da madeira) em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 120 mL de água, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado com um outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em banho termostaticado a $70 \pm 2^\circ\text{C}$. A adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foi repetida após 60 e 120 min. Ao final (3 h), a mistura foi resfriada lentamente até 5°C e filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com uma porção de água fria e com três porções de metanol, sendo posteriormente seco em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante.

3.2f) Determinação do teor de celulose [120]

Pesou-se cerca de 1 g com precisão de 0,1 mg da holocelulose seca obtida no item 3.2e e adicionou-se 15,0 mL de KOH 24%. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 15 h e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (celulose) foi lavado com água até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, lavado exaustivamente com etanol comercial. A celulose foi então seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante.

3.3) POLPAÇÃO PELO PROCESSO ACETOSOLV

Em todos os experimentos utilizou-se 20 g do material seco ao

ar e ácido acético 93% em massa como solvente. O ácido acético 93% foi preparado considerando-se a umidade presente no material lignocelulósico e no catalisador, de acordo com as equações 4 a 7.

$$m_{ste} = V_{ste} \times d_{HOAc\ 93\%} \quad (\text{eq. 4})$$

$$m_{H_2O,t} = 0,07 \times m_{ste} \quad (\text{eq. 5})$$

$$m_{H_2O,ad} = m_{H_2O,t} - m_{H_2O,mat} - m_{H_2O,cat} \quad (\text{eq. 6})$$

$$m_{HOAc\ dest} = m_{ste} - m_{H_2O,ad} \quad (\text{eq. 7})$$

sendo m_{ste} : massa total de solvente (g)

V_{ste} : volume total de solvente (mL), dependente da relação solvente/material lignocelulósico

$d_{HOAc\ 93\%}$: densidade do ácido acético 93% (1,061 g/mL) [121]

$m_{H_2O,t}$: massa total de água no solvente (g)

$m_{H_2O,ad}$: massa de água adicionada (g)

$m_{H_2O,mat}$: massa de água no material lignocelulósico (g)

$m_{H_2O,cat}$: massa de água no catalisador (g)

$m_{HOAc\ dest}$: massa de ácido acético destilado (g).

A quantidade de catalisador foi determinada como a porcentagem em massa em relação ao solvente (% m/m ste) e a porcentagem em massa em relação ao material lignocelulósico livre de umidade (% m/m bag e % m/m mad, respectivamente para o bagaço de cana e a madeira de eucalipto).

O material foi pesado diretamente em um balão de fundo redondo de 1000 mL e, no caso do bagaço de cana, foi comprimido até ocupar um volume adequado à quantidade de solvente utilizado. Após a adição da mistura ácido acético/água/catalisador, conectou-se o balão ao condensador de refluxo e ligou-se o aquecimento. A temperatura de refluxo (110°C) era atingida em 24±1 min e o banho de óleo mantido a 125±2°C durante todo o experimento. O condensador de refluxo era refrigerado por uma solução de etilenoglicol/água 1:1 mantida a aproximadamente 0°C para minimizar as perdas de

solvente por evaporação.

Depois de completado o cozimento, o balão foi retirado do banho, resfriado sob água corrente e seu conteúdo filtrado em funil de Büchner para separar a polpa do licor de cozimento. A polpa foi prensada com uma placa de vidro e lavada com ácido acético glacial até que este não apresentasse mais coloração. Quando necessário, a polpa foi também extraída continuamente com ácido acético glacial em extrator Soxhlet durante aproximadamente 8 h.

Após lavagem e/ou extração, a polpa foi seca em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante e seu rendimento total foi calculado em relação à massa inicial do material livre de umidade.

3.4) ANÁLISE DA POLPA

Para os procedimentos de análise, removeu-se os rejeitos das polpas (tipicamente 1,5-4% para polpas de bagaço de cana e 2-5% para polpas de madeira de eucalipto).

3.4a) Número Kappa

O número Kappa foi determinado por método padrão [26] e em duplicata para cada polpa.

A polpa foi deixada por 20 min na atmosfera próxima à balança e então pesou-se uma amostra de 2,0 a 2,5 g com precisão de 0,1 mg, massa suficiente para um consumo de 30 a 70% da solução de permanganato de potássio utilizada. A amostra foi desagregada em 500 mL de água utilizando-se um agitador magnético e um bastão de vidro, até que ficasse livre de feixes de fibras. A suspensão de fibras foi transferida para um béquer de 2000 mL junto com mais 300 mL de água. O béquer foi mantido em um banho termostatzado a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e a velocidade de agitação foi mantida constante em cerca de 120 rotações por minuto (rpm). Em outro recipiente, misturou-se 100 mL de solução de H_2SO_4 4 N e 100,0 mL de solução de KMnO_4 $0,100 \pm 0,001$ N previamente padronizada [122a]. Adicionou-se a mistura imediatamente à suspensão de fibras, acionando-se o cronômetro no momento exato da adição. Ao final de 10,0 min, a reação foi interrompida pela adição de 20 mL de solução de KI 1 N. Em seguida titulou-se o iodo livre com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2

N, previamente padronizada com precisão de 0,0001 N [119a], adicionando-se 2 mL do indicador de amido próximo ao ponto final da titulação. A determinação do branco foi realizada seguindo-se o mesmo procedimento, mas na ausência de polpa.

O número Kappa foi calculado pelas equações 8 e 9:

$$K = \frac{p \times f}{w}, \text{ sendo } p = \frac{(b - a) \times N}{0,1} \quad (\text{eqs. 8 e 9})$$

sendo K = número Kappa

p = volume de solução de KMnO_4 consumida pela amostra (mL)

f = fator de correção para um consumo de 50% da solução de KMnO_4 , dependente do valor de p (tabela 4) [26]

w = massa da amostra de polpa (g)

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

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

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

TABELA 4: Fatores f para correção de diferentes porcentagens de solução de KMnO_4 consumidas [26].

f	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

3.4b) Teor de lignina Klason

O procedimento seguido para esta análise em polpas foi o mesmo já descrito no item 3.2d.

3.4c) Viscosidade

A determinação da viscosidade de uma solução de polpa em etilenodiamina cúprica [bis(etilenodiamina)di-hidroxi-cobre(II)] foi feita em duplicata e seguindo um método padrão [31].

-Preparação do hidróxido de cobre II

Em 2000 mL de água destilada quente foram dissolvidas 250 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mantendo-se o aquecimento até ebulição. Adicionou-se

lentamente e sob intensa agitação, uma quantidade de NH_3 concentrada suficiente para que a solução se tornasse fracamente alcalina e ocorresse a precipitação do hidróxido de cobre. Lavou-se o precipitado várias vezes com água destilada, descartando o sobrenadante. Em seguida, adicionou-se 1500 mL de água, resfriou-se a mistura abaixo de 10°C e adicionou-se 850 mL de solução de NaOH 20% lentamente e sob agitação. O precipitado foi lavado exaustivamente com água, descartando-se o sobrenadante até que este fosse neutro e não turvasse com a adição de uma solução saturada de BaCl_2 . O precipitado foi deixado em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 1 h para se verificar a não alteração de sua intensa coloração azul.

-Preparação da solução de etilenodiamina cúprica

Pesou-se 100 g do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e adicionou-se 500 mL de água, em um recipiente de 1000 mL equipado com saídas para argônio e vácuo e para um funil de separação contendo 160 mL de etilenodiamina 70% (figura 12) [31]. O sistema foi cuidadosamente vedado para evitar a entrada de ar e depois foi alternadamente evacuado e purgado com argônio por 3 vezes. Adicionou-se a etilenodiamina lentamente e sob agitação, mantendo o recipiente em banho termostatzado a 10°C . Após o final da adição, o sistema foi alternadamente evacuado e purgado com argônio por 3 vezes. Durante 1 h, o recipiente foi agitado várias vezes e depois permaneceu em repouso por 15 h. A solução foi então filtrada em lã de vidro e estocada sob argônio.

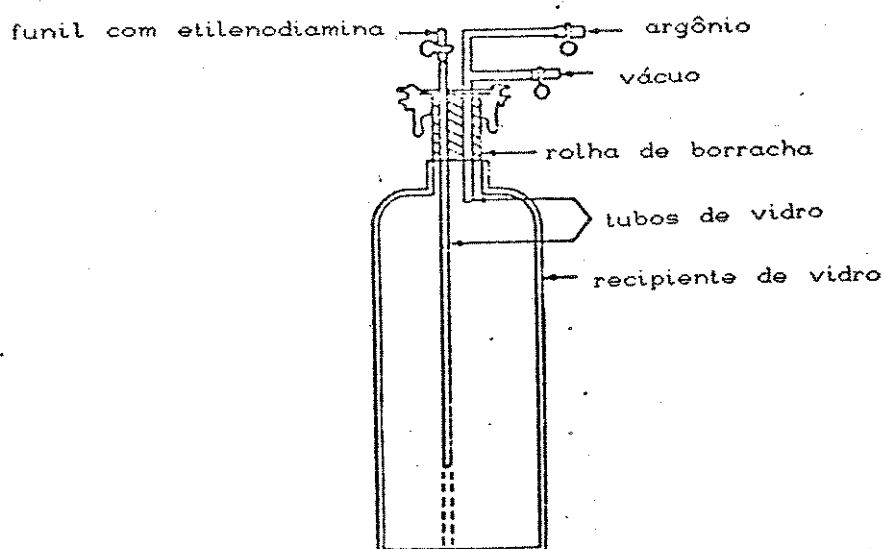


FIGURA 12: Recipiente para preparação da solução de etilenodiamina cúprica [31].

-Padronização da solução de etilenodiamina cúprica

Diluiu-se uma alíquota de 25,00 mL da solução original a 250,0 mL em balão volumétrico. Cada padronização foi feita em duplicata.

Para a padronização em relação aos íons Cu(II), tomou-se uma alíquota de 25,00 mL da solução diluída, adicionou-se 3 g de KI e 50 mL de solução de H_2SO_4 4 N. Titulou-se com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,170,0001 N previamente padronizada [122a]. Próximo ao final da titulação utilizou-se amido como indicador. O ponto final foi intensificado pela adição de 10 mL de solução de NH_4SCN 20%.

Para a padronização em relação à etilenodiamina, tomou-se outra alíquota de 25,00 mL da solução diluída, adicionou-se 75 mL de água destilada e titulou-se potenciometricamente com uma solução de H_2SO_4 170,0001 N previamente padronizada [122b].

A razão etilenodiamina/íons cobre (R), calculada pela equação 10, deve ser próxima de 2,0.

$$R = \frac{X}{Y} \quad (\text{eq. 10})$$

$$X = \frac{(N_1 \times a) - (2N_2 \times b)}{2V_1 \times \frac{V_2}{V_3}} \quad \text{e} \quad Y = \frac{N_2 \times b}{V_1 \times \frac{V_2}{V_3}} \quad (\text{eqs. 11 e 12})$$

sendo a: volume da solução de H_2SO_4 1 N consumida (mL)

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

V_1 : volume da alíquota da solução original (mL)

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

V_3 : volume total da amostra diluída (mL)

N_1 : normalidade da solução de H_2SO_4 (N)

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

X: no. de moles de etilenodiamina por 1000 mL de solução

Y: no. de moles de íons cobre por 1000 mL de solução

-Determinação da viscosidade

Pesou-se uma amostra de cerca de 0,125 g com precisão de 0,1 mg de polpa seca e colocou-se no tubo de dissolução com 6,5 mL de água. Agitou-se a suspensão até a desagregação dos feixes de fibras. Adicionou-se 18,5 mL da solução de etilenodiamina cúprica e dissolveu-se a polpa pelo método do bastão de cobre (figura 13) [31]. A mistura foi agitada durante cerca de 20 min, com um

motor de 360 rpm, até completa dissolução da polpa.

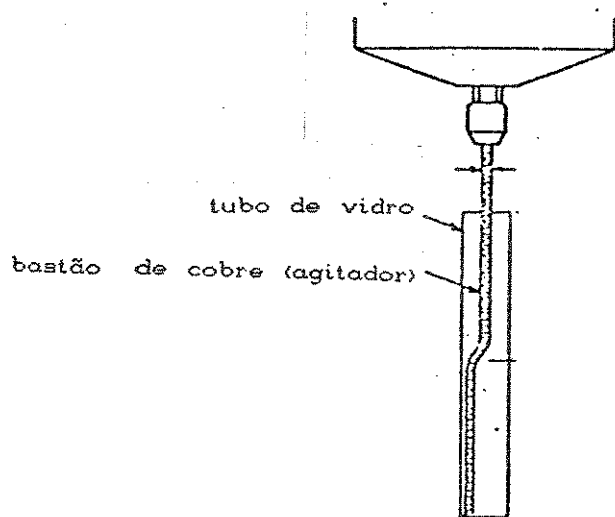


FIGURA 13: Equipamento utilizado na dissolução da celulose na solução de etilenodiamina cúprica [31].

Determinou-se o tempo de escoamento da solução de polpa em um viscosímetro Cannon-Fenske (número 200), mantido em um banho termostaticado a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A viscosidade foi determinada pela equação 13:

$$V = C \times t \times d \quad (\text{eq. 13})$$

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

C: constante do viscosímetro (mPa.mL.g^{-1})

t: tempo médio de escoamento (s)

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

A constante do viscosímetro foi determinada utilizando H_2SO_4 concentrado como padrão, de acordo com a equação 13, sendo:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = viscosidade do H_2SO_4 conc. a $25,0^\circ\text{C} = 19,25 \text{ cP}$ [121b]

$d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = densidade do H_2SO_4 conc. a $25,0^\circ\text{C} = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$

$t_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = tempo de escoamento do H_2SO_4 conc. = 142,2s,

3.4d) Cristalinidade

A cristalinidade foi determinada por difração de raios-X em um difratômetro Shimadzu 3XDA [123].

Os materiais foram analisados em sua forma original e após serem moídos e peneirados (250 mesh, 0,062 mm). Os difratogramas foram obtidos com fonte de radiação de Cu (K α), 2 θ entre 50° e 5° e velocidade de registro de 2° min⁻¹.

3.4e) Espectrometria na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do IV foram determinados em um espectrômetro Nicolet FTIR utilizando a técnica de reflectância difusa ou em um espectrômetro Perkin Elmer FTIR.

Para a análise no espectrômetro Nicolet, os materiais foram moídos, peneirados (150 mesh, 0,106 mm) e misturados com KBr em porcentagens de 4 a 10% do material. As misturas foram homogeneizadas em um almofariz por cerca de 10 min, colocadas na cela de análise e prensadas levemente com um bastão. Para a análise no espectrômetro Perkin Elmer foram preparadas pastilhas com KBr.

3.5) TRATAMENTO DO LICOR DE POLPAÇÃO

3.5a) Evaporação e recuperação do ácido acético

Os licores de cozimento e de lavagem e/ou extração da polpa de cada experimento foram combinados e concentrados em evaporador rotativo sob pressão reduzida e com banho aquecido a 55°C. Determinou-se o volume de solvente evaporado e sua porcentagem de recuperação em relação ao volume total de solvente utilizado na polpação e lavagem e/ou extração da polpa. O ácido acético evaporado foi então destilado à pressão normal e reutilizado em experimentos posteriores.

3.5b) Precipitação e análise da lignina

Ao licor concentrado, obtido após evaporação do ácido acético, adicionou-se água a 80°C (cerca de 10 vezes o volume do licor) lentamente e sob agitação, para precipitação da lignina. O precipitado foi filtrado em funil de Büchner e lavado exaustivamente com água a 80°C. Após secagem ao ar por 24 h, o precipitado foi seco em estufa a 100±5°C até peso constante.

Em algumas ligninas precipitadas, determinou-se o teor de lignina Klason e o espectro na região do IV, de acordo com os

procedimentos descritos nos itens 3.2d e 3.4e, respectivamente. Além disso, determinou-se o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) em um espectrômetro Bruker AC 300/P utilizando a técnica do ângulo mágico.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

O bagaço de cana foi escolhido para a realização deste trabalho devido à sua abundância em nosso país e o *Eucalyptus grandis* por ser uma das madeiras mais utilizadas pelas indústrias de papel no Brasil.

4.1) POLPAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA

A tabela 5 apresenta os dados da análise química do bagaço de cana. A ausência de extrativos frente aos tratamentos com cicloexano/etanol 1:1, benzeno/etanol 2:1 e água a 60°C é devido aos processos de pré-extração e desmedulamento aplicados anteriormente ao bagaço de cana.

TABELA 5: Análise química do bagaço de cana	
Teor de umidade	8,0%
Teor de cinzas*	1,2%
Teor de extrativos*	0,0%
Teor de lignina*	
insolúvel em H ₂ SO ₄ 72% (Klason)	22,3%
solúvel em H ₂ SO ₄ 72%	0,4%
Teor de holocelulose*	78,2%
Teor de celulose*	53,2%
Teor de polioses*	
por diferença	25,0%

* em relação ao bagaço de cana livre de umidade

O rendimento¹ e o número Kappa² das polpas foram estudados inicialmente em função do tempo de cozimento e da relação

Nota 1: Na realização de um experimento em triplicata (exp. 22), obteve-se um desvio absoluto de 0,4 unidade entre os valores de rendimento. Por isso, os rendimentos são apresentados neste trabalho com precisão de 0,1 unidade.

Nota 2: De acordo com a Norma Técnica TAPPI para a determinação de número Kappa [28], os resultados devem ser expressos com precisão de 0,1 unidade para valores abaixo de 100 unidades e com precisão de 1 unidade para valores iguais ou acima de 100 unidades. Todos os valores de número Kappa apresentados neste trabalho correspondem a uma média aritmética dos valores obtidos na duplicata das análises. O desvio absoluto variou de 0,3 a 1 unidade. Apesar de julgarmos mais correta a apresentação dos resultados com precisão de 1 unidade, optamos por seguir a indicação da Norma Técnica.

solvente/bagaço, utilizando duas diferentes porcentagens de HCl como catalisador. A tabela 6 apresenta as condições e os resultados desses experimentos.

TABELA 6: Estudo do tempo de cozimento e da relação solvente/bagaço na polpação acetosolv de bagaço de cana (20 g, reator de 1000 mL sem agitação, 110°C)

exp.	quantidade de HCl		relação	tempo de	rend.	Kapp
	% m/m ste	% m/m bag	ste/bag	cozim. (h)	(%)	
1	0,04	0,47	10:1	1,5	77,5	31,5
2	0,04	0,47	10:1	2,0	72,8	29,2
3	0,04	0,47	10:1	3,0	73,5	28,5
4	0,04	0,47	10:1	4,0	69,3	30,5
5	0,04	0,47	10:1	5,0	68,5	31,4
6	0,04	0,57	12:1	3,0	67,8	26,5
7	0,04	0,66	14:1	3,0	62,2	24,4
8	0,11	1,3	10:1	1,0	62,4	21,2
9	0,11	1,3	10:1	2,0	58,5	20,4
10	0,11	1,3	10:1	3,0	57,8	20,0
11	0,11	1,3	10:1	4,0	58,0	20,2
12	0,11	1,3	10:1	5,0	56,1	20,4
13	0,11	1,5	12:1	3,0	56,7	19,3
14	0,11	1,8	14:1	3,0	55,9	18,1

O aumento do tempo de cozimento na polpação acetosolv de bagaço de cana causa um decréscimo nos valores de rendimento. Com 0,04% de HCl, observa-se que o número Kappa diminui com um tempo de cozimento de até 3 h e aumenta com mais de 3 h de cozimento, indicando que esta porcentagem de ácido é muito pequena e que ocorre recondensação da lignina após períodos prolongados de cozimento. O aumento da relação solvente/bagaço diminui os rendimentos e melhora significativamente os valores de número Kappa, o que pode ser explicado pela maior facilidade de dissolução dos fragmentos da lignina em quantidades maiores de solvente. Com o uso de 0,11% de HCl obteve-se melhores resultados de número Kappa em relação ao uso de 0,04% de HCl. Os valores de Kappa apresentaram uma estabilização a partir de 2 h, indicando que este é um tempo de

cozimento adequado para a deslignificação do bagaço de cana. Tempos de cozimento mais prolongados favorecem a degradação da celulose e das polioses por reações de hidrólise e a recondensação dos fragmentos solubilizados da lignina, produzindo polpas com rendimentos menores sem diminuição de seu número Kappa. Com 0,11% de HCl o aumento da relação solvente/bagaço também diminui os rendimentos e melhora os resultados de número Kappa. Há ainda um outro fator a se considerar. Com o aumento da relação solvente/bagaço e mantendo-se a mesma porcentagem de HCl em relação à massa de solvente, aumenta-se a porcentagem de HCl adicionado em relação ao bagaço, o que torna a deslignificação mais efetiva. Uma relação solvente/bagaço inferior a 10:1 não pode ser utilizada devido ao grande volume relativo ocupado pelo bagaço e ao seu alto intumescimento no solvente.

De acordo com os resultados da tabela 6, o tempo de cozimento e a relação solvente/bagaço foram fixados em 2 h e 14:1, respectivamente. A tabela 7 apresenta as condições e resultados dos experimentos em que se utilizou ácidos fortes como catalisadores na polpação de bagaço de cana, variando-se suas quantidades.

Observa-se primeiramente a necessidade do uso de catalisador nas condições de cozimento do processo acetosolv, pois não se obtém polpa na ausência do catalisador. Quantidades pequenas de HCl (0,04%) já são suficientes para levar a produção de polpa, ainda que com número Kappa um pouco elevado. De forma geral, o aumento da porcentagem do ácido forte utilizado resulta em deslignificação mais efetiva do bagaço. Com o aumento da quantidade de HCl de 0,11 para 0,34% ocorre uma significativa redução nos valores de número Kappa, sem contudo causar prejuízos aos rendimentos. A viscosidade das polpas acetosolv de bagaço é relativamente baixa e sofreu uma pequena diminuição com o aumento da porcentagem de HCl, indicando o aumento da degradação da celulose. O uso de HBr como catalisador apresenta-se mais promissor do que o HCl. Comparando-se os resultados dos experimentos 16 e 18 nota-se que para valores de número Kappa e viscosidade muito próximos a polpa obtida com HBr apresenta maior rendimento. O aumento da quantidade de HBr de 0,14 a 0,28% causa decréscimo tanto nos valores de rendimento como no número Kappa. A polpa obtida no experimento 22 apresenta número

Kappa baixo, mas a viscosidade desta polpa é bastante inferior em relação às demais, indicando um alto grau de degradação da celulose. O uso de HClO_4 no processo acetosolv não é adequado. Comparando-se os resultados dos experimentos 25 e 18, observar-se que apesar dos valores de rendimento próximos, a polpa do experimento 25 apresenta número Kappa superior ao da polpa do experimento 18. Além disso, a polpa do experimento 25 é comparável em rendimento e número Kappa à polpa do experimento 10, mas seu conteúdo de rejeitos é alto. As polpas obtidas com o uso de HCl ou HBr apresentam tipicamente um conteúdo de rejeitos de 1,5 a 4% e as polpas obtidas com HClO_4 apresentam de 10 a 22% de rejeitos. Portanto, a eficiência dos ácidos como catalisadores neste processo não pode ser relacionada diretamente à força do ácido. A ordem decrescente de força dos ácidos protônicos utilizados é $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{HCl}$ e a ordem decrescente de eficiência como catalisador é $\text{HCl} \approx \text{HBr} > \text{HClO}_4$.

TABELA 7: Estudo do efeito de ácidos fortes na polpação acetosolv de bagaço de cana (20 g, relação solvente/bagaço 14:1, reator de 1000 mL sem agitação, 110°C , 2h)

exp.	cat.	quantidade de cat.		rend.	Kappa	V
		% m/m ste	% m/m bag.	(%)		(cP)
15	-	-	-	96,2*	-	-
7**	HCl	0,04	0,66	62,2	24,4	11,2
14**	HCl	0,11	1,8	55,9	18,1	n.c.
16	HCl	0,23	3,6	55,9	17,1	10,6
17	HCl	0,34	5,4	55,5	14,9	9,8
18	HBr	0,14	2,2	57,4	16,7	10,6
19	HBr	0,21	3,4	54,5	15,7	n.c.
20	HBr	0,24	3,9	54,2	14,3	n.c.
21	HBr	0,25	4,0	53,4	13,1	n.c.
22	HBr	0,28	4,5	53,0	12,2	7,8
23	HClO_4	0,10	1,6	63,9	22,1	n.c.
24	HClO_4	0,20	3,1	61,0	21,8	n.c.
25	HClO_4	0,30	4,7	57,2	20,6	n.c.

* não obteve-se polpa

** experimentos com 3 h de cozimento, comparáveis aos demais devido à estabilização nos resultados a partir de 2 h.

Os ácidos fortes utilizados como catalisadores são ácidos duros segundo a definição de Pearson [124]. Utilizou-se outros ácidos de Lewis como catalisadores no processo acetosolv na tentativa de se relacionar a ação catalítica com a dureza dos ácidos. Os resultados desses experimentos são mostrados na tabela 8.

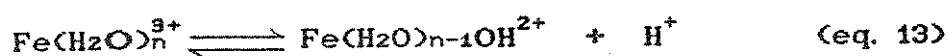
TABELA 8: Estudo do efeito de diferentes ácidos de Lewis na polpação acetosolv de bagaço de cana (20 g, relação solvente bagaço 14:1, reator de 1000 mL sem agitação, 110°C, 2 h)

exp.	cat.	quantidade de cat.		rend. (%)	Kappa
		% m/m ste	% m/m bag		
15	-	-	-	96,2*	-
26	FeCl ₃	0,10	1,6	91,2*	-
27	FeCl ₃	0,28	4,5	66,8*	-
28	FeCl ₃	0,50	8,0	61,6	22,3
29	FeCl ₃	1,00	16,0	58,6	21,1
30	LiCl	0,26	4,1	83,5*	-
31	LiCl	0,78	12,0	76,7*	-
32	ZnCl ₂	0,63	10,0	80,9*	-

* não obteve-se polpa

De forma geral, estes ácidos não são catalisadores eficientes na polpação acetosolv de bagaço de cana. Dos sais utilizados, somente o FeCl₃ levou à obtenção de polpa, mas a porcentagem de FeCl₃ necessária é muito alta e as polpas são obtidas com alto conteúdo de rejeitos. Não se pode relacionar diretamente a eficiência do ácido no processo de polpação acetosolv com a sua dureza. A ordem decrescente de dureza dos ácidos é $H^+ > Li^+ \gg Fe^{3+} \gg Zn^{2+}$. O LiCl e o ZnCl₂ não levam à obtenção de polpa e o FeCl₃ apresenta efeito catalítico, porém menor do que o de ácidos fortes. Na realidade, os ácidos de Lewis também agem como ácidos protônicos no meio reacional (eq. 13), mas não apresentam a eficiência desejada porque têm valores de pK_a maiores do que o do ácido acético. Em processos organosolv de polpação que utilizam

acetona/água 1:1 a 150°C [80] ou etanol/água 1:1 a 170°C [125] os ácidos de Lewis apresentam maior eficiência do que os ácidos protônicos como catalisadores, mas a eficiência também não pode ser relacionada com a dureza nestes processos.



A determinação de número Kappa é um método padrão para verificação do teor de lignina residual em polpas e é utilizado em trabalhos acadêmicos e na indústria de polpa como um método sistemático de análise, tanto de polpa branqueada como não branqueada. No entanto, este método não apresenta a mesma precisão e exatidão da análise do teor de lignina Klason, que fornece diretamente a porcentagem de lignina no material. Com isso, torna-se necessário determinar a correlação entre teor de lignina Klason e número Kappa, para garantir a confiabilidade da análise. A tabela 9 apresenta os resultados de ambas determinações para algumas polpas acetosolv de bagaço.

TABELA 9: Valores de número Kappa e teor de lignina Klason para polpas acetosolv de bagaço de cana.

exp.	número Kappa	lignina Klason (%)
7	24,4	7,1
8	21,2	6,3
10	20,0	5,8
14	18,1	5,5
18	16,7	4,7
17	14,9	4,0
20	14,3	3,9

Com os dados da tabela 9 construiu-se o gráfico 1, cuja equação da reta é:

$$\% \text{ lignina Klason} = 0,29 \times \text{número Kappa} \quad (\text{eq. 14})$$

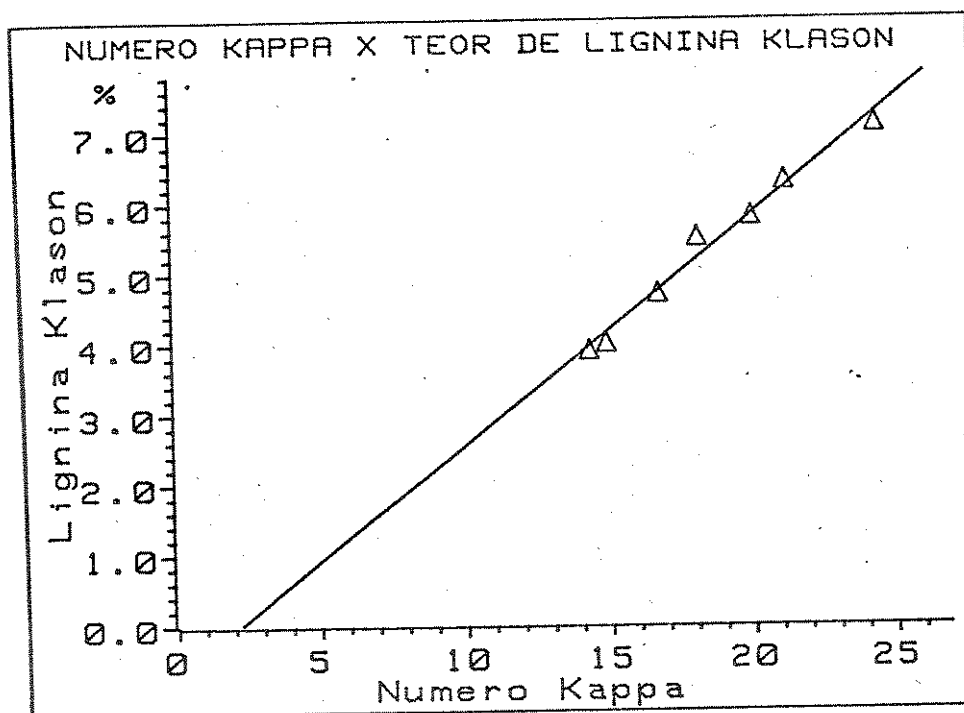


Gráfico 1: número Kappa versus teor de lignina Klason para polpas acetosolv de bagaço de cana

O fator de conversão determinado para polpas kraft entre porcentagem de lignina Klason e número Kappa é aproximadamente 0,15 [28]. A diferença entre este fator de correlação e o fator por nós obtido está relacionada principalmente à variação na quantidade de KMnO_4 consumido na oxidação da lignina, que depende da natureza da lignina na matriz lignocelulósica. Com a utilização de diferentes matérias-primas e diferentes processos de polpação obtém-se diferentes fatores de correlação. O método também é sensível a variações das condições de análise, principalmente o procedimento de desagregação da polpa em água. Baeza e colaboradores [102] observaram um fator de correlação teor de lignina Klason/número Kappa de 0,25 para polpas de madeira de eucalipto obtidas por polpação com ácido fórmico.

Conclui-se, portanto, que o processo acetosolv é adequado para a polpação de bagaço de cana, sendo os melhores resultados obtidos com uma relação solvente/bagaço 14:1, 0,34% m/m de HCl e 2 h de cozimento (56% de rendimento, número Kappa 15 e viscosidade 10 cP).

O HBr também é um catalisador eficiente no processo. Com 0,14% m/m de HBr, relação solvente/bagaço 14:1 e 2 h de cozimento, obteve-se polpa com 57% de rendimento, número Kappa 17 e viscosidade 10 cP.

4.2) POLPAÇÃO DE MADEIRA DE EUCALIPTO

A madeira de *Eucalyptus grandis* foi utilizada sem casca e sem nós para se ter uma maior homogeneidade de seus componentes. A tabela 10 apresenta os dados da análise química da madeira. O teor de umidade foi determinado para os diversos tamanhos de cavacos e para a madeira moída, com a qual se efetuou as demais análises. A extração com cicloexano/etanol 1:1 não mostrou resultados satisfatórios, pois a mistura de solventes não apresentou a coloração característica dos extrativos solubilizados, mesmo após várias horas de extração, e a variação de massa do material não foi significativa. Portanto o teor de extrativos foi determinado com benzeno/etanol 2:1.

TABELA 10: Análise química da madeira de *Eucalyptus grandis*

Teor de umidade		
madeira moída		13,7%
cavacos "finos"		14,9%
cavacos 1/4"		17,5%
cavacos 1/2"		17,5%
Teor de cinzas*		0,5%
Teor de extrativos*		
em benzeno/etanol 2:1		2,7%
em água a 60°C		0,8%
Teor de lignina**		
insolúvel em H ₂ SO ₄ 72% (Klason)		26,5%
solúvel em H ₂ SO ₄ 72%		2,5%
Teor de holocelulose**		72,1%
Teor de celulose**		54,7%
Teor de polioses** por diferença		17,4%

* em relação à madeira livre de umidade

** em relação à madeira livre de umidade e de extrativos.

O rendimento e número Kappa das polpas acetosolv de madeira foram otimizados em função da relação solvente/madeira, do tempo de cozimento e das dimensões dos cavacos utilizando 0,11% de HCl como catalisador. As condições e resultados desses experimentos são apresentados na tabela 11.

TABELA 11: Estudo da relação solvente/madeira, do tempo de cozimento e das dimensões dos cavacos na polpação acetosolv de madeira de eucalipto (20 g, 0,11% de HCl, reator de 1000 mL sem agitação, 110°C, lavagem da polpa em Büchner)

exp.	cavacos	relação ste/mad	tempo de cozim.(h)	rend. (%)	Kappa
33	1/4"	6:1	3	65,3	24,6
34	1/4"	7:1	3	62,7	23,8
35	1/4"	8:1	3	62,4	24,1
36	1/4"	10:1	3	60,6	24,4
37	1/4"	12:1	3	57,9	21,0
38	1/4"	7:1	2	61,8	26,4
39	1/4"	7:1	4	62,1	23,6
40	"finos"	7:1	3	61,6	21,1
41	1/2"	7:1	3	63,9	24,6

No estudo da relação solvente/madeira, observa-se um decréscimo nos rendimentos com o aumento da quantidade de solvente, mas os resultados de número Kappa não são conclusivos, não apresentando variação significativa entre 6:1 e 10:1. Como a madeira apresenta uma densidade relativamente alta, se comparada ao bagaço de cana, as dimensões dos cavacos são um fator mais determinante das condições ideais de cozimento do que a quantidade de solvente empregado. Para a continuação do trabalho optamos pela relação solvente/madeira 7:1. O tempo de cozimento de 3 h é adequado para a polpação da madeira, pois períodos de cozimento menores produzem polpa com número Kappa mais elevado e um período de 4 h de cozimento praticamente não altera os resultados em relação a 3 h de cozimento. O estudo do efeito das dimensões dos cavacos de madeira mostra uma diminuição nos valores de rendimento e número Kappa com a diminuição do tamanho dos cavacos. Esse

comportamento pode ser explicado considerando-se que o processo de deslignificação depende inicialmente da penetração e difusão do licor para o interior dos cavacos e posteriormente da dissolução e remoção dos fragmentos da lignina. A penetração e a difusão do licor ocorrem na direção das fibras e perpendicularmente a elas, mas a difusão é mais efetiva em pequenas distâncias e perpendicular às fibras [15]. Por isso, cavacos de dimensões menores, especialmente em sua espessura, são deslignificados com maior eficiência. Cavacos de dimensões maiores exigem um período de intumescimento com o licor ou um tempo de cozimento mais prolongado, que pode resultar em maior degradação da celulose. Para a continuação do trabalho utilizamos os cavacos 1/4" (0,4-0,6 mm de espessura), pois esta dimensão é mais comumente usada nas indústrias.

A dificuldade na determinação de número Kappa em algumas polpas de madeira e a baixa reprodutibilidade entre seus valores levaram a uma modificação no procedimento de tratamento da polpa após o cozimento. A prensagem e lavagem da polpa em funil de Büchner, procedimento que apresentou resultados satisfatórios para as polpas de bagaço, não foram suficientes para se obter uma polpa homogênea a partir da madeira. Os resultados foram melhorados com a extração contínua da polpa em Soxhlet, como pode-se notar pela comparação dos valores de número Kappa para as polpas dos experimentos 34 e 43. A extração contínua remove de maneira mais eficiente os fragmentos de lignina que ficam impregnados na polpa, principalmente em regiões do cavaco que são menos acessíveis.

A tabela 12 apresenta os resultados da polpação acetosolv de madeira de eucalipto variando-se a concentração e o ácido e utilizando-se extração da polpa em Soxhlet.

O aumento da porcentagem de HCl ou de HBr causa decréscimo nos valores de rendimento, número Kappa e viscosidade das polpas. A viscosidade das polpas acetosolv de madeira é mais alta do que a das polpas acetosolv de bagaço de cana. O uso de HBr mostra-se mais vantajoso do que HCl, pois com apenas 0,14% de HBr obtém-se polpa com número Kappa semelhante à polpa produzida com 0,34% de HCl, porém com rendimento e viscosidade superiores. Pode-se obter polpa com número Kappa ainda menor com o uso de porcentagens maiores de

HBr, porém com o rendimento e a viscosidade diminuídos. O uso de HClO_4 como catalisador também não se mostra promissor para a polpação acetosolv de madeira, apesar de apresentar resultados de rendimento e Kappa melhores do que aqueles obtidos nas polpas de bagaço. Mesmo assim, as polpas de madeira apresentaram de 10 a 20% de rejeitos com o uso de HClO_4 , contra 2 a 5% de rejeitos com o uso de HCl ou HBr. Comparando-se os resultados dos experimentos 43, 46 e 51 observa-se que, para rendimentos praticamente iguais, ocorre um decréscimo nos valores de número Kappa de 18,6 com HClO_4 para 17,9 com HCl e para 14,7 com HBr. Portanto, a eficiência dos ácidos na polpação acetosolv de madeira é, em ordem decrescente, $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{HClO}_4$, também não podendo ser relacionada à respectiva ordem de acidez.

TABELA 12: Estudo de ácidos fortes na polpação acetosolv de madeira de eucalipto (20 g, cavacos 1/4", relação solvente/madeira 7:1, reator de 1000 mL sem agitação, 3 h, extração da polpa em Soxhlet).

exp.	cat.	quantidade de cat.		rend. (%)	Kappa	V (cP)
		% m/m ste	% m/m mad			
42	-	-	-	98,0*	-	-
43	HCl	0,11	1,0	59,9	17,9	22,1
44	HCl	0,23	2,0	56,9	16,2	n.d.
45	HCl	0,34	3,0	55,6	14,5	15,3
46	HBr	0,14	1,3	59,9	14,7	17,5
47	HBr	0,21	1,9	55,7	13,0	n.d.
48	HBr	0,28	2,5	56,4	12,6	10,6
49	HClO_4	0,10	0,9	67,3	20,1	n.d.
50	HClO_4	0,20	1,8	63,3	19,6	n.d.
51	HClO_4	0,30	2,6	59,0	18,6	n.d.

* não obteve-se polpa

O uso de ácidos de Lewis como catalisadores na polpação acetosolv de madeira de eucalipto também foi testado e os resultados são apresentados na tabela 13.

Como já discutido anteriormente, os ácidos de Lewis também não apresentam eficiência como catalisadores na polpação acetosolv de

madeira de eucalipto e seu efeito não pode ser relacionado à sua dureza. A polpa obtida no experimento 54 com o uso de uma alta porcentagem de FeCl_3 apresenta rendimento próximo ao das polpas dos experimentos 43, 46 e 51, mas além de um número Kappa mais elevado, apresenta alto conteúdo de rejeitos, assim como a polpa do experimento 51.

TABELA 13: Estudo do efeito de diferentes ácidos de Lewis na polpação acetosolv de madeira de eucalipto (20 g, cavaco 1/4", relação solvente/madeira 7:1, reator de 1000 mL, agitação, 110°C , 3 h, extração da polpa em Soxhlet).

exp.	cat.	quantidade de cat.		rend. (%)	Kappa
		% m/m ste	% m/m mad.		
42	-	-	-	98,0*	-
52	FeCl_3	0,10	0,9	93,8*	-
53	FeCl_3	0,20	1,8	83,2*	-
54	FeCl_3	1,60	14,0	60,7	20,0
55	LiCl	0,50	4,5	95,8*	-
56	ZnCl_2	1,30	11,0	88,5*	-

* não obteve-se polpa

Comparando-se os resultados por nós obtidos para a polpação de madeira de eucalipto pelo processo acetosolv com os resultados de outros processos de polpação deste material, nota-se que o rendimento de 60% no processo acetosolv é maior do que os rendimentos de processos convencionais, que são de 49% para o kraft, 46% para o soda [93] e 52% para o processo modificado etanol/soda [126]. O número Kappa para a polpa acetosolv (15) é inferior ao da polpa etanol/soda (34), no entanto o conteúdo de lignina residual é de 5,4% para a polpa acetosolv e 2,5% para a polpa etanol/soda [126]. A mesma polpa acetosolv apresenta viscosidade de 17 cP, inferior à da polpa etanol/soda que é de 34 cP [126].

A correlação entre número Kappa e teor de lignina Klason foi determinada para as polpas acetosolv de madeira de eucalipto, com os dados apresentados na tabela 14.

TABELA 14: Valores de número Kappa e teor de lignina Klason para polpas acetosolv de madeira de eucalipto.

exp.	número Kappa	teor de lignina Klason (%)
33	24,6	9,3
34	23,8	8,6
37	21,0	7,8
43	17,9	6,0
46	14,7	5,4

Com os valores apresentados na tabela 14 construiu-se o gráfico cuja equação da reta é:

$$\% \text{ lignina Klason} = 0,36 \times \text{número Kappa} \quad (\text{eq. 15})$$

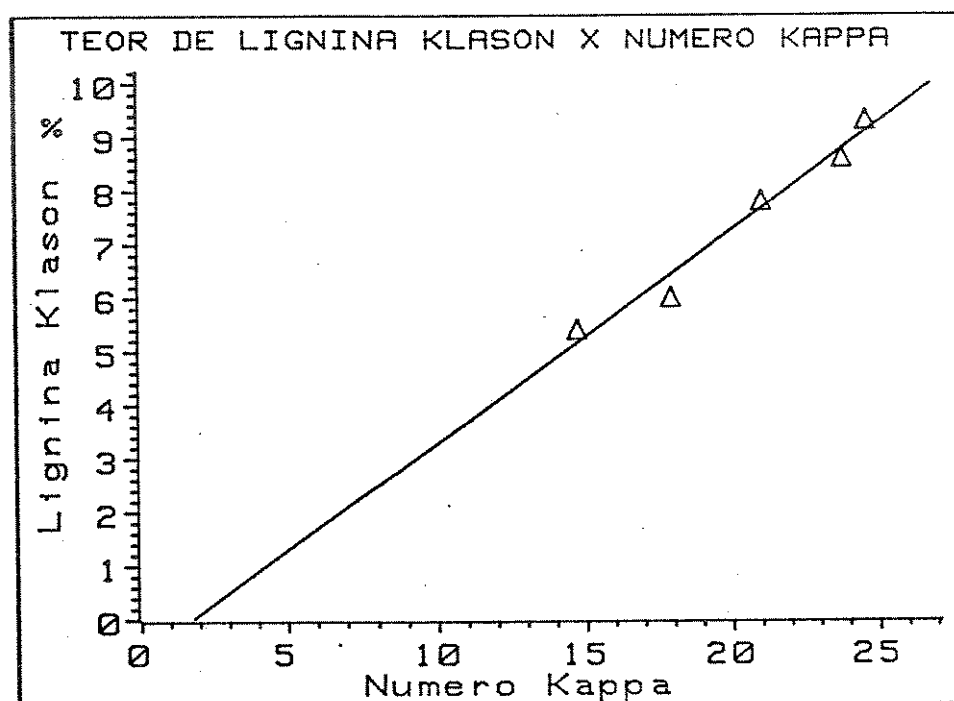


Gráfico 2: número Kappa versus teor de lignina Klason para polpas acetosolv de madeira de eucalipto.

O fator de correlação desta equação experimental também se distancia do fator de correlação determinado para as polpas kraft de 0,15 [28]. Os motivos desta diferença já foram apresentados anteriormente e, devido a eles, torna-se indispensável determinar a correlação Klason/Kappa para garantir a confiabilidade dos resultados apresentados.

Conclui-se que o processo acetosolv é mais adequado para a polpação de madeira de eucalipto (cavacos 1/4") quando as condições utilizadas são relação solvente/madeira 7:1, 0,14% de HBr, 3 h de cozimento e extração da polpa em Soxhlet (60% de rendimento, número Kappa 15 e viscosidade 17,5 cP).

A maior eficiência do HBr em processos organosolv ácidos já foi observada no sistema dioxano/água [127]. Neste sistema, tanto os íons Br^- como os íons Cl^- catalisam a clivagem de ligações β -aril-éter formando um cetol e formaldeído. Os resultados experimentais descritos indicam a maior eficiência dos íons Br^- neste processo.

4.3) RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO E ISOLAMENTO DA LIGNINA

Os licores de cozimento e de lavagem e/ou extração foram concentrados a baixa pressão para evitar que a necessidade do uso de altas temperaturas de evaporação (superiores a 130°C) causasse condensação da lignina, tornando-a mais reticulada. Os valores de recuperação do solvente em relação ao total de solvente utilizado, das porcentagens de recuperação da lignina a partir dos licores concentrados e do conteúdo de lignina Klason nas ligninas precipitadas são apresentados na tabela 15.

TABELA 15: Recuperação do solvente e da lignina a partir dos licores da polpação acetosolv.

experimento	14	17	22	24	29	34	45	46
recup. do ste (%)	87	95	90	92	95	90	92	92
recup. da lignina (%)								
em relação ao mat. seco	21,9	22,1	21,5	19,2	17,4	20,4	23,0	21,9
em relação à lig. no								
material seco	96,6	97,3	95,0	84,5	76,8	70,5	79,9	75,5
teor de lig. Klason nas								
lig. precipitadas (%)	89,7	90,2	93,8	92,0	89,2	90,5	92,5	93,1

As ligninas precipitadas apresentam teor de lignina Klason entre 86 e 94%, comprovando a presença de polioses precipitadas simultaneamente e que permanecem no sólido mesmo após lavagem exaustiva com água quente. Após evaporação do licor, o ácido acético evaporado contém cerca de 5% de água e uma pequena porcentagem do catalisador. Após ser redistilado a pressão normal, o ácido acético é utilizado em experimentos posteriores, gerando uma significativa economia no processo.

4.4) CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DAS POLPAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X do bagaço de cana e da polpa do

experimento 17 são apresentados na figura 14 e os difratogramas da madeira de eucalipto e da polpa do experimento 46 são apresentados na figura 15. Os difratogramas foram determinados para os materiais tanto em sua forma original como após o processo de moagem e peneiramento em 250 mesh (0,062 mm). A determinação quantitativa da cristalinidade da celulose em materiais lignocelulósicos é dificultada pela presença de regiões amorfas. Uma medida relativa da porcentagem de cristalinidade é obtida pela relação entre a intensidade do pico correspondente à região cristalina (22-23°, altura máxima a partir da linha base, à meia largura do pico) e a altura da linha base até a curva do difratograma em 18° [128]. A porcentagem relativa de cristalinidade é obtida a partir da equação 16.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{I(22-23^\circ) - I(18^\circ)}{I(22-23^\circ)} \times 100 \quad (\text{eq. 16}) \quad [9b]$$

sendo $I(22-23^\circ)$ a altura do pico de maior intensidade no difratograma, em relação à linha base, presente a 22-23°

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

Assim, as porcentagens relativas de cristalinidade determinadas para os diversos materiais são apresentadas na tabela 16.

TABELA 16: Valores de porcentagens relativas de cristalinidade para diversos materiais lignocelulósicos.

material	% Cristalinidade
bagaço de cana não moído	66%
bagaço de cana moído	55%
polpa de bagaço não moída (exp. 17)	71%
polpa de bagaço moída (exp. 17)	70%
madeira de eucalipto não moída	80%
madeira de eucalipto moída	51%
polpa de madeira não moída (exp. 46)	73%
polpa de madeira moída (exp. 46)	68%

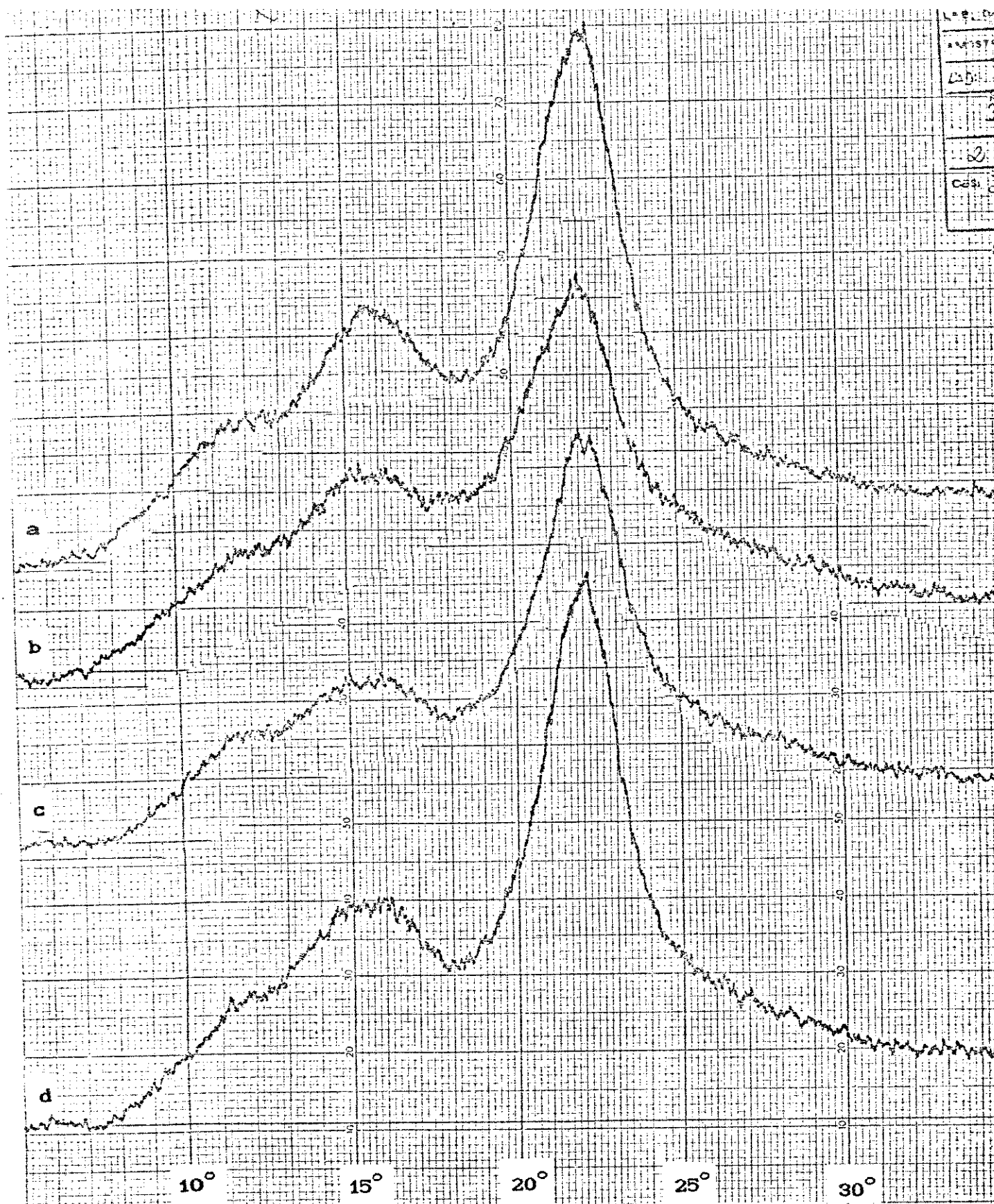


FIGURA 14: Difrátogramas de raios-X (a) bagaço de cana não moído, (b) bagaço de cana moído, (c) polpa do exp. 17 não moída, (d) polpa do exp. 17 moída.

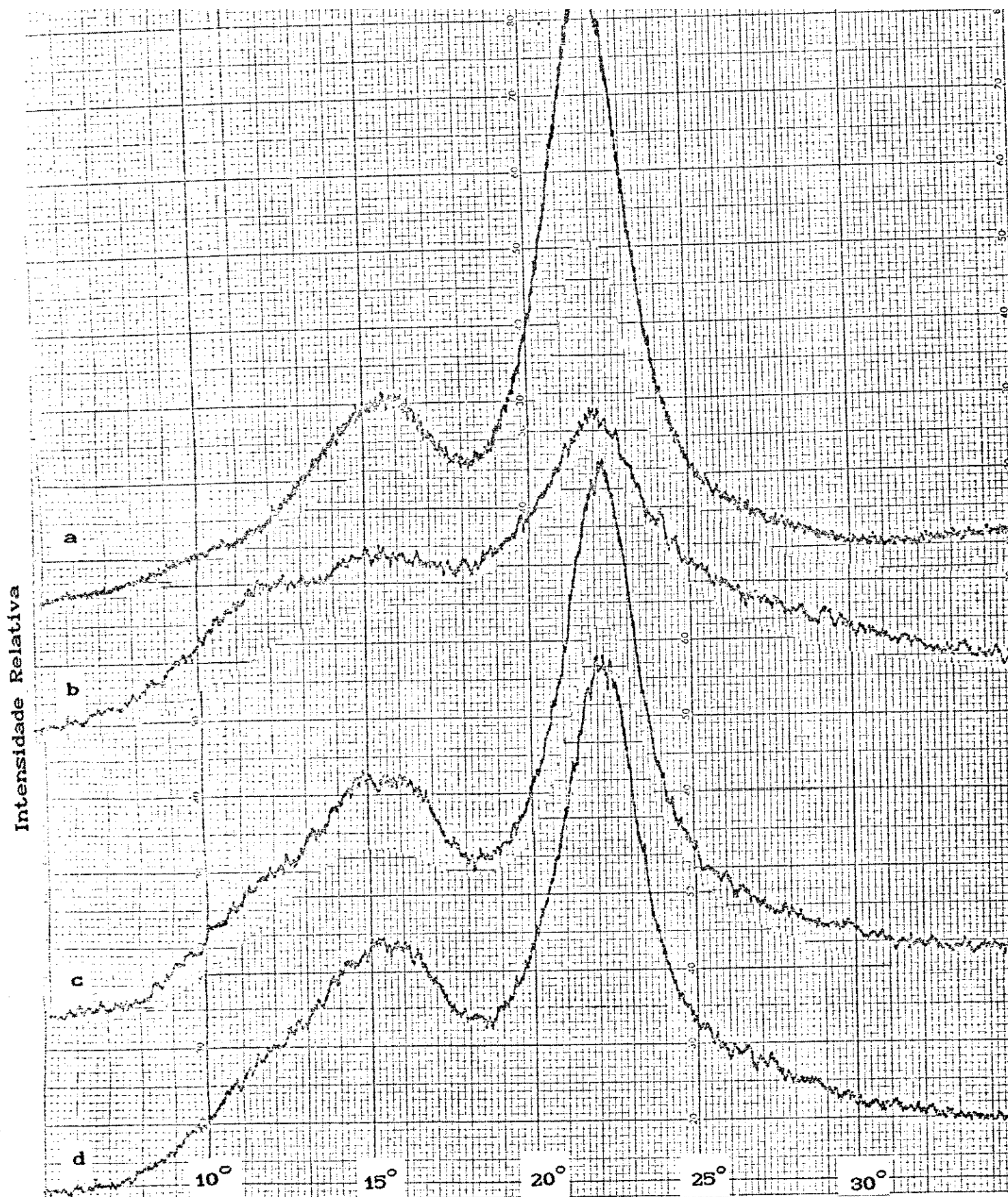
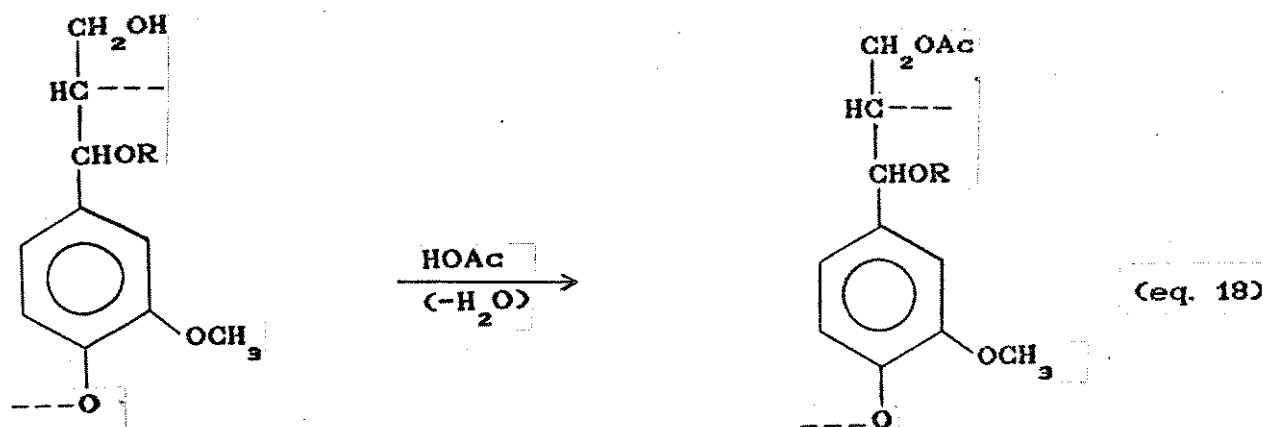
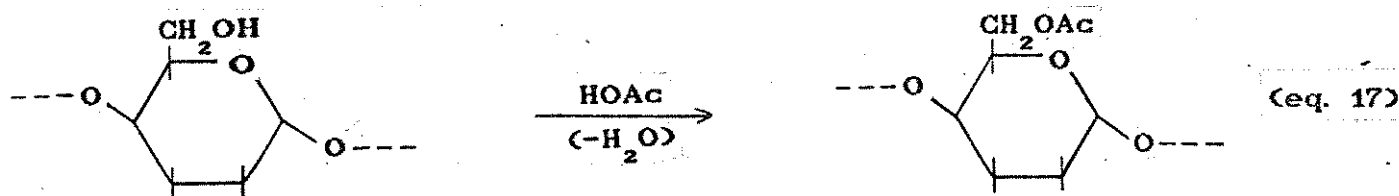


FIGURA 15: Difrátogramas de raios-X (a) madeira de eucalipto não moída, (b) madeira de eucalipto moída, (c) polpa do exp. 46 não moída, (d) polpa do exp. 46 moída.

De maneira geral, observa-se que a moagem diminui a cristalinidade relativa da celulose em relação ao material não moído, o que é esperado porque a moagem é um processo mecânico drástico que destrói as fibras. Espera-se que o processo de polpação também cause diminuição da cristalinidade da celulose, já que a polpação separa as fibras, tirando-as de seu arranjo ordenado. Por outro lado, o processo de polpação remove a lignina e as polioses que são amorfas, causando um aumento da cristalinidade relativa dos materiais. Os valores de cristalinidade relativa obtidos para as polpas são similares a valores encontrados na literatura para polpas de madeira [2c], que variam de 60 a 70%.

4.5) CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS E LIGNINAS POR ESPECTROMETRIA NO I

Os espectros no IV determinados para o bagaço de cana, a polpa e a lignina de bagaço do experimento 17 são apresentados na figura 16. Para a madeira, a polpa e a lignina de madeira do experimento 46, os espectros no IV são apresentados na figura 17. A acetilação da celulose (eq. 17) e da lignina (eq. 18) é confirmada pela observação dos espectros.



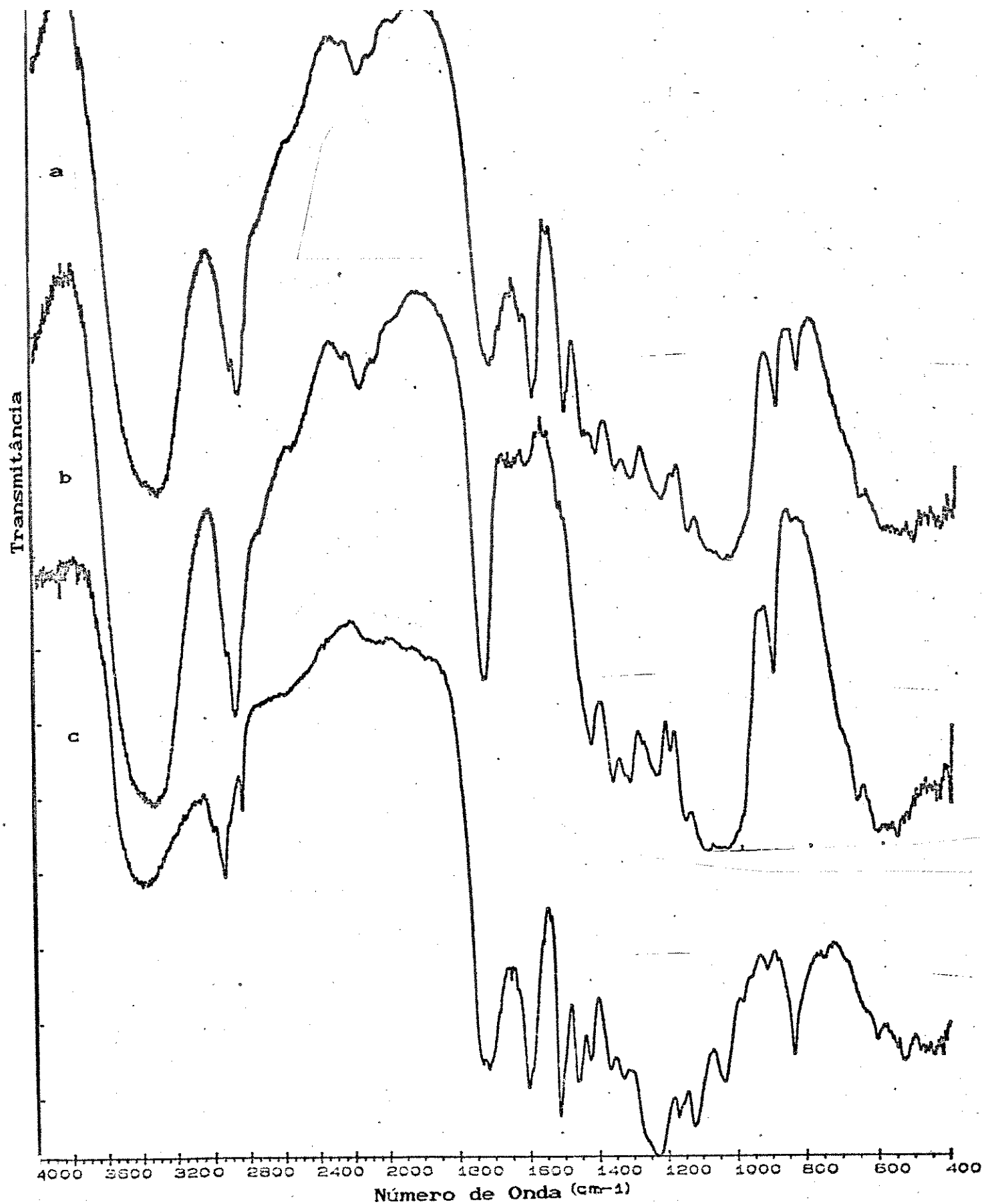


FIGURA 16: Espectros no IV: (a) bagaço de cana, (b) polpa do exp. 17, (c) lignina do exp. 17.

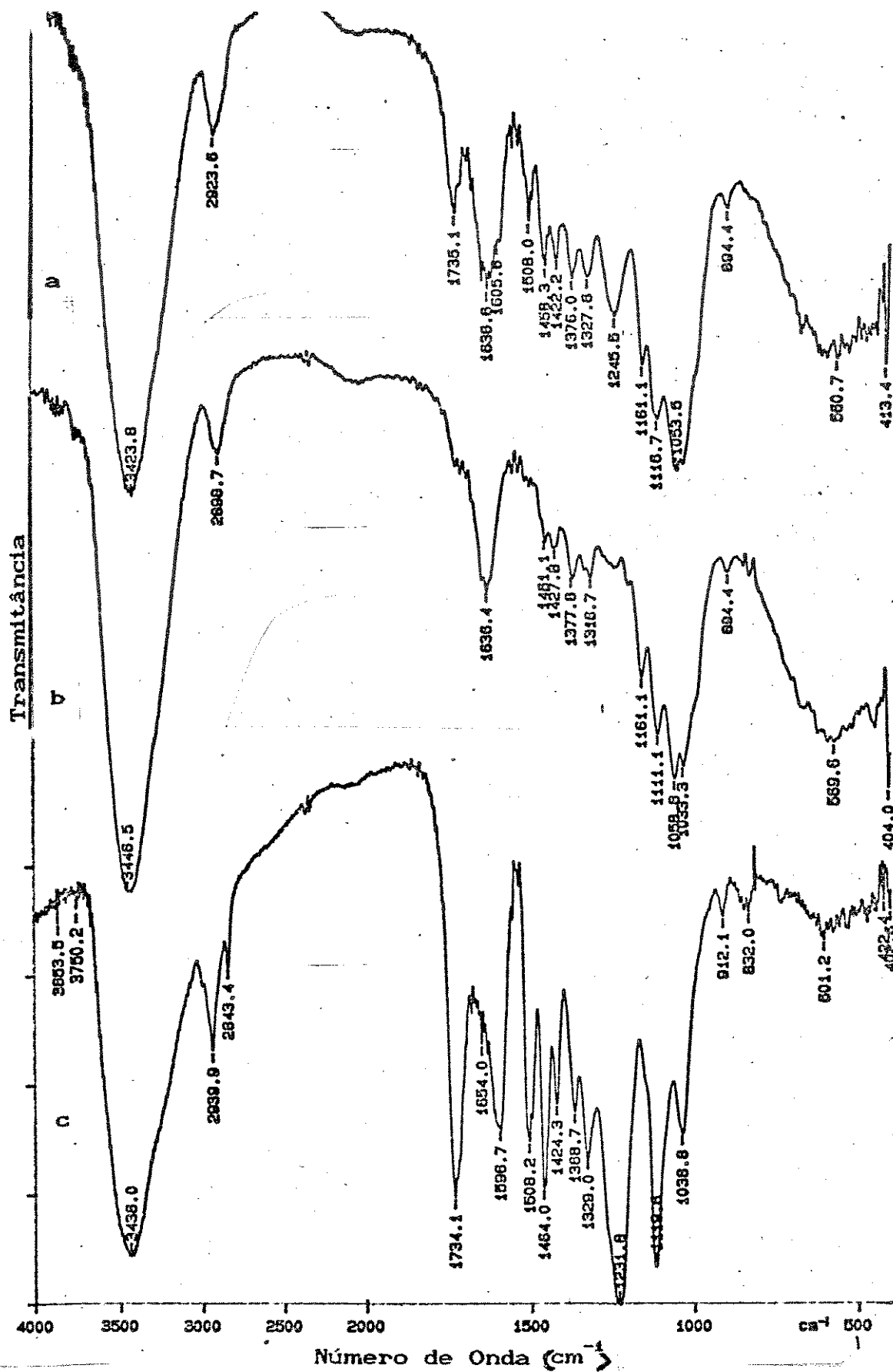


FIGURA 17: Espectros no IV: (a) madeira de eucalipto, (b) polpa do exp. 46, (c) lignina do exp. 46.

No espectro do bagaço de cana (figura 16), nota-se a existência de uma banda de média intensidade a 1740 cm^{-1} no espectro do bagaço de cana, que corresponde a carbonilas na estrutura da lignina. O espectro da lignina do bagaço apresenta uma banda desdobrada em 1740 e 1725 cm^{-1} correspondentes a carbonilas já existentes em sua estrutura e a carbonilas do grupo acetil incorporado no processo, respectivamente. A banda da carbonila incorporada na celulose da polpa é observada em 1730 cm^{-1} . A deslignificação do bagaço pode ser notada pela diminuição da intensidade da banda em 840 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento no anel aromático, relativa a intensidade da banda em 890 cm^{-1} , ambas presentes no espectro do bagaço. No espectro da polpa a banda a 840 cm^{-1} é praticamente inexistente, indicando a ausência de anéis aromáticos. Isto comprova a inexistência de lignina na polpa. A banda a 840 cm^{-1} é pronunciada no espectro da lignina, no qual nota-se a ausência da banda a 890 cm^{-1} .

A observação dos espectros de IV da figura 17 leva a conclusões similares, embora observe-se que há pouca acetilação da celulose na polpa. As carbonilas da estrutura da lignina são observadas em 1735 cm^{-1} e as carbonilas da acetilação apresentam uma banda muito intensa em 1734 cm^{-1} , observada no espectro da lignina. A banda da celulose em 894 cm^{-1} , presente nos espectros da madeira e da polpa, não é observada no espectro da lignina. A observação da banda correspondente ao estiramento de anéis aromáticos em 832 cm^{-1} é difícil no espectro da madeira, estando presente no espectro da lignina.

A técnica de reflectância difusa utilizada para a determinação dos espectros da figura 16, mas não para os espectros da figura 17, é adequada para este tipo de análise, que pretende apenas verificar mudanças na estrutura dos materiais, decorrentes do processo de polpação utilizado, não necessitando de alta resolução das bandas. A maior vantagem do uso desta técnica é a facilidade na manipulação da amostra, que dispensa a preparação de pastilhas de KBr, tornando a análise mais simples e rápida.

4.6) CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS POR ESPECTROMETRIA DE RMN ¹³C

As figuras 18, 19 e 20 apresentam os espectros de RMN ¹³C para as ligninas acetosolv de bagaço de cana (exp. 17) e de madeira de eucalipto (exp. 46) e para a lignina obtida por hidrólise ácida da madeira de eucalipto, respectivamente.

Observa-se grande semelhança entre as ligninas do bagaço e de eucalipto, que possuem tanto unidades guaiacila como siringila. O pico mais intenso nos três espectros, na região de 55 ppm, corresponde ao C dos grupos OCH₃ ligados aos anéis aromáticos e o pico em 147 ppm corresponde ao C do anel aromático na unidade guaiacila, que forma ligações éter do tipo β-O-4. O pico em 152-153 ppm corresponde a carbonos do anel aromático siringila com ligações do tipo β-O-4, mas também nesta região observa-se os sinais de carbonos em estruturas bifenólicas. A observação mais clara deste pico nos espectros das ligninas acetosolv em relação ao espectro da lignina hidrolítica (isolada por hidrólise ácida da madeira de eucalipto, na Faculdade de Tecnologia Industrial de Lorena) mostra que as ligninas acetosolv sofrem condensação de anéis aromáticos após a solubilização no processo de polpação. Os picos na região de 19-20 ppm e de 170-171 ppm nos espectros das ligninas acetosolv, correspondem respectivamente aos carbonos do CH₃ e da C=O de grupos acetil, confirmando a acetilação destas ligninas. Esses picos são pouco observadas no espectro da lignina hidrolítica.

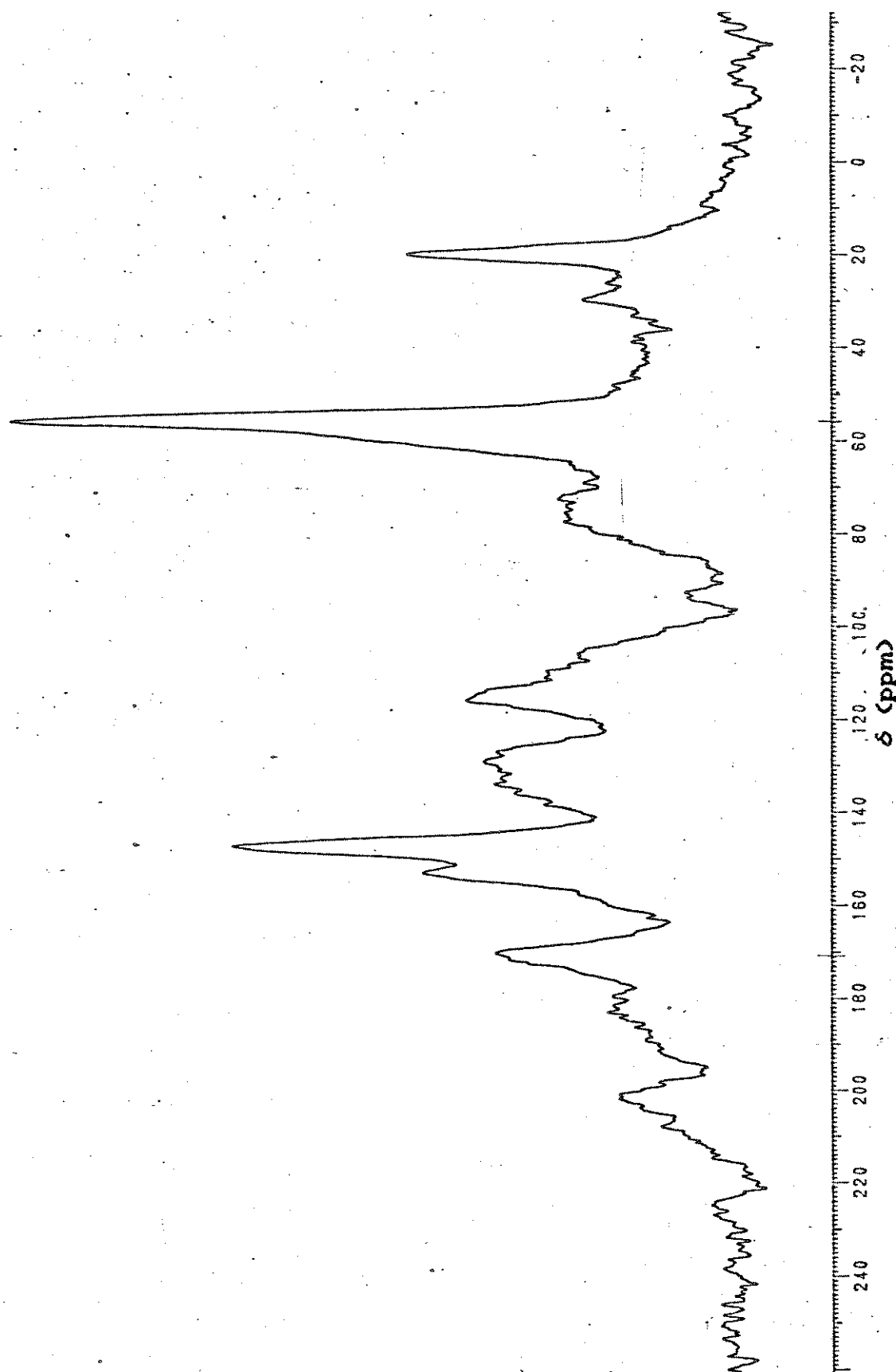


FIGURA 18: Espectro de RMN ^{13}C da lignina do exp. 17.

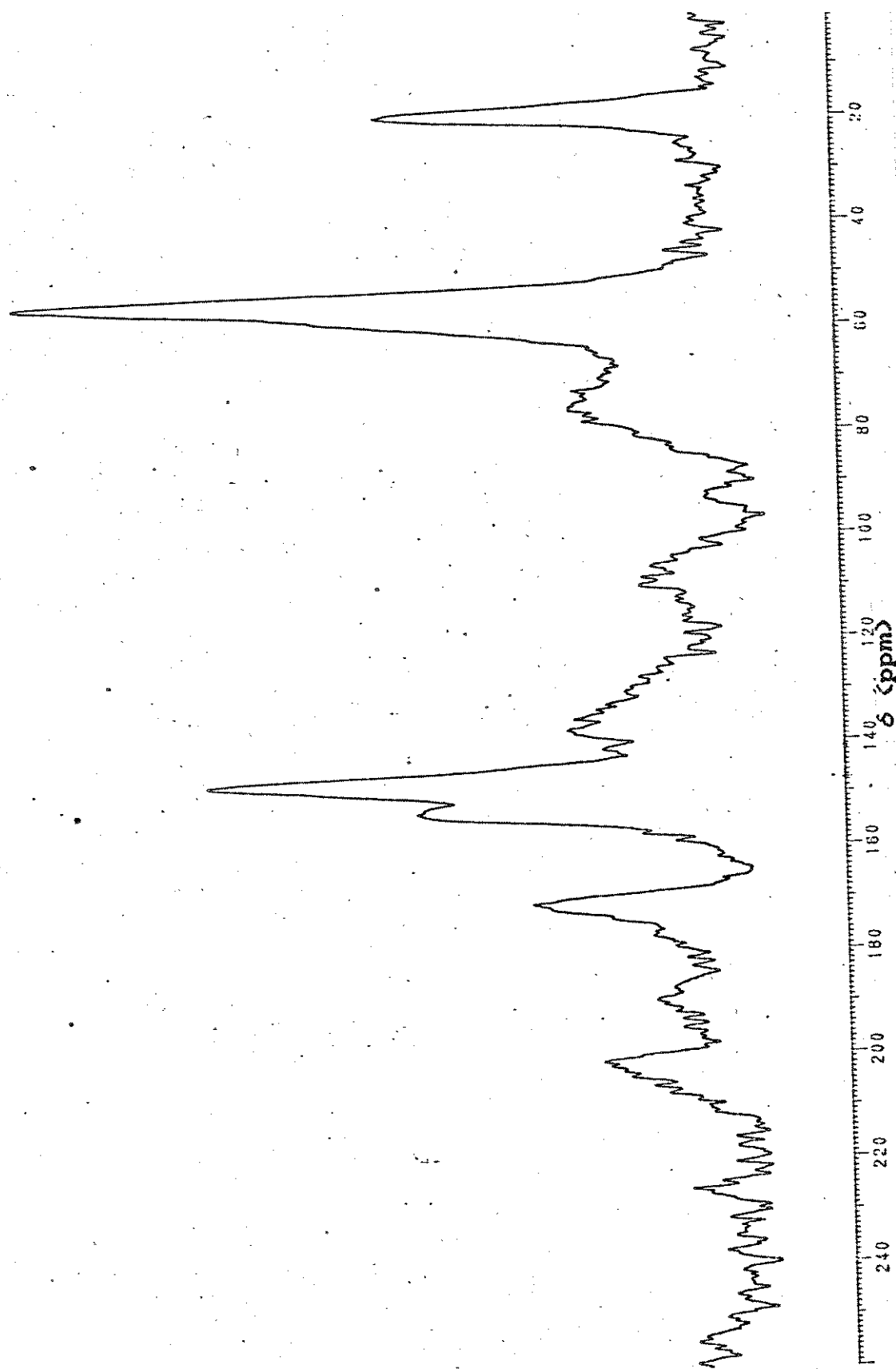


FIGURA 10: Espectro de RMN ^{13}C da lignina do exp. 46.

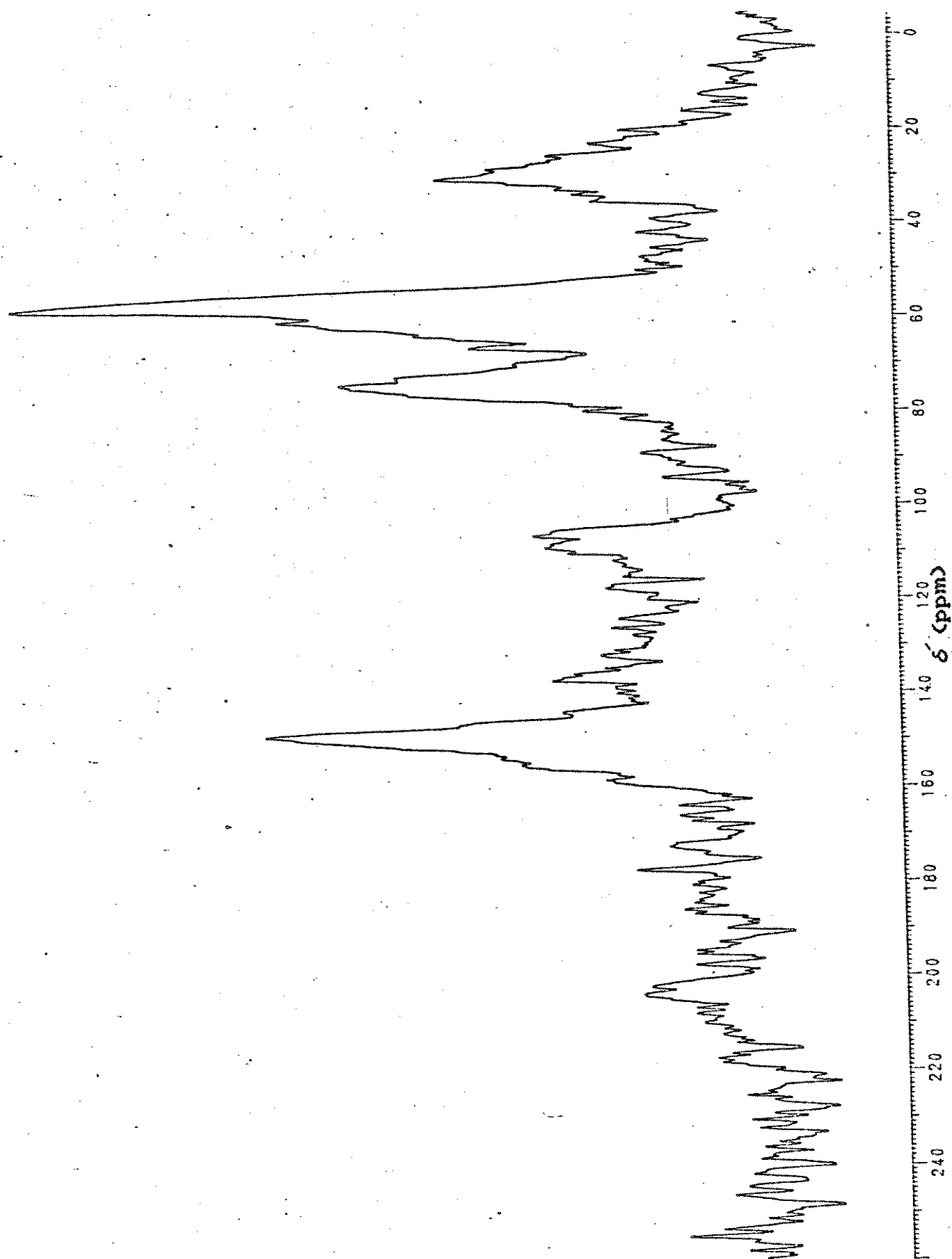


FIGURA 20: Espectro de RMN ^{13}C da lignina da hidrólise ácida de madeira de eucalipto.

5) CONCLUSÕES

O processo acetosolv mostra-se adequado para a polpação de bagaço de cana e de madeira de eucalipto, permitindo o aproveitamento integral das matérias primas. Concluimos que:

- para o bagaço de cana, as melhores condições de polpação são: relação solvente/bagaço 14:1, 0,34% de HCl e 2 h de cozimento, obtendo-se polpa com cerca de 56% de rendimento, número Kappa 15 (4,0% de lignina residual) e viscosidade de 10 cP;
- para cavacos 1/4" (0,4-0,6 cm de espessura) de madeira de eucalipto, as melhores condições de polpação são: relação solvente/madeira 7:1, 0,14% de HBr, 3 h de cozimento e extração da polpa em Soxhlet, obtendo-se polpa com cerca de 60% de rendimento, número Kappa 15 (5,4% de lignina residual) e viscosidade de 17 cP;
- de forma geral, obtém-se pelo processo acetosolv polpas com rendimentos superiores ao de processos convencionais de polpação, mas com maior teor de lignina residual;
- a viscosidade das polpas de bagaço é relativamente baixa, indicando um grau acentuado de degradação da celulose. Isto não impede que elas sejam utilizadas na fabricação de papel ou papelão, desde que para finalidades adequadas. Papéis que exijam polpas de alta resistência não devem ser produzidos a partir das polpas acetosolv de bagaço. As polpas de madeira apresentam maior viscosidade, significando menor degradação da celulose e, portanto, maior versatilidade em sua utilização;
- o HCl e o HBr são catalisadores eficientes no processo acetosolv, tanto para a polpação de bagaço como de eucalipto. O HClO_4 e o FeCl_3 são catalisadores pouco eficientes. O LiCl e o ZnCl_2 não apresentam efeito catalítico neste sistema. A eficiência dos catalisadores não pode ser relacionada à força dos ácidos ou à dureza dos ácidos de Lewis;
- os fatores de correlação teor de lignina Klason/número Kappa determinados são de 0,29 e 0,36, respectivamente, para polpas de bagaço e de eucalipto. Ambos valores são superiores ao fator determinado para polpas kraft (0,15), mas são concordantes com os valores obtidos por outros autores para polpas organosolv.

- a cristalinidade relativa das polpas apresenta valores concordantes com os da literatura;
- a observação dos espectros no IV revela que a celulose da polpa de bagaço sofre mais acetilação do que a celulose da polpa de madeira. As ligninas dos dois materiais são acetiladas;
- os espectros de RMN ^{13}C das ligninas de bagaço (90% de lignina Klason) e de eucalipto (93% de lignina Klason) confirmam a acetilação e a semelhança entre suas estruturas. A lignina acetilada é mais reativa e o potencial de seu uso para obtenção de insumos químicos por hidrólise ácida ou oxidação e para preparação de resinas adesivas para aglomerados está em estudo.

6) BIBLIOGRAFIA

- [1] D. W. Goheen em "Organic Chemicals from Biomass", I. S. Goldstein (ed.), CRC Press, Boca Raton, 1981, pp 143-148.
- [2] D. Fengel e G. Wegener, "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reaction", Walter de Gruyter, Berlin, 1989, a) p 1, b) pp 26-28, c) pp 66-105, d) pp 106-131, e) pp 132-181, f) pp 414-416, g) pp 437 e 438.
- [3] I. S. Goldstein em ref [1], pp 9-18.
- [4] M. E. T. Koga em "Celulose e Papel", P. Philipp e M. L. O. D'Almeida (eds.), IPT/SENAI, 2a. ed., São Paulo, 1988, pp 15 e 36-39.
- [5] M. L. O. D'Almeida em ref [4], pp 45-196.
- [6] D. Barnet, G. Excoffier e M. Vignon, *Bull. Soc. Chim. France* 1989, 836.
- [7] M. Takai, Y. Shimizu, K. Tanno e J. Hayashi, *Cellul. Chem. Technol.* 1985, 19, 217.
- [8] G. V. Poptsov, L. N. Kraev, L. A. Gusarova, V. A. Lazeba, S. G. Sharan e L. E. Motorina, *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st* 1990, (2), 20; CA 114:124736m.
- [9] A. I. N. Solenzal e R. L. Planes, "Hidrolisis y tratamientos químicos a los materiales celulósicos", Científico-Técnica, Havana, 1987, a) pp 9-25, b) pp 30-32.
- [10] U. Schuchardt, I. Joekes e H. C. Duarte, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1988, 41, 51.
- [11] C. I. Gil Tortosa, F. J. Garcia Breijo e E. Primo Yufera, *Biol. Wastes* 1990, 33, 275.
- [12] F. A. Riera, R. Alvarez e J. Coca, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1991, 50, 149.
- [13] Y. Fahmy, F. Mobarak e W. Schweers, *Cellul. Chem. Technol.* 1982, 16, 453.
- [14] M. Serantes, O. Martinez, G. Almarales e A. Morales, *Sobre Deriv. Cana Azucar* 1989, 23(2), 26.
- [15] R. M. V. Assumpção, M. R. R. Pinho, R. Cahen e P. Philipp em ref [4], pp 169-185.
- [16] J. E. Atchison, *Tappi J.* 1988, 71(8), 50.

- [17] L. Jimenez Alcaide, F. Lopez Baldovin e I. Sanches Parra, *Pap. Carton Cellul.* 1991, 40, 63; CA 115:210490d.
- [18] S. Sidaway, *Tappi J.* 1988, 71(12), 47.
- [19] H. F. Vermaas e G. J. Neville, *Holzforschung* 1989, 43, 207.
- [20] A. F. Lima, E. R. P. Jara e V. A. Alfonso em ref [4], pp 129 e 130.
- [21] O. Jalkanen, *Kem.-Kemi* 1991, 18, 111; CA 115:210482c.
- [22] M. Li, H. Li, L. Wang, G. Hu, D. Gou e Y. Zhou, *Zhongguo Zaozhi* 1990, 19(6), 47; CA 115:116614a.
- [23] Q. Li, J. Lei, S. N. Lo e J. L. Valard, *Zhongguo Zaozhi* 1990, 19(6), 52; CA 115:116577r.
- [24] I. Talavera Bustamante e R. Molina Mancebo, *Invest. Tec. Pap.* 1989, 26, 585; CA 113:8266p.
- [25] D. L.-K. Wang e R. Patt, *Holzforschung* 1989, 43, 261.
- [26] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods T 236 cm-85.
- [27] Y. Tsutsumi, A. Islam, C. D. Anderson e K. V. Sarkanen, *Holzforschung* 1990, 44, 59.
- [28] M. D. Birkett e M. J. T. Gambino, *Tappi J.* 1989, 72(9), 193.
- [29] S. Backa e A. Brodin, *Tappi J.* 1991, 74(5), 218.
- [30] P. W. Hart, N. Busayasakul, H. Iber e J. M. Genco, *Holzforschung* 1990, 44, 139.
- [31] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods, T 230 om-82.
- [32] M. L. O. D'Almeida em ref [4], pp 115-117.
- [33] J. Kelly, M. Mackey e R. J. Helleur, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1991, 19, 105.
- [34] R. M. Danilas em ref [4], pp 428-433.
- [35] J. Borch em "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard", R. E. Mark (ed.), Marcel Dekker, New York, 1984, vol. 2, pp 1-23.
- [36] R. E. Mark e P. P. Gillis em ref [35], vol. 1, pp 409-495.
- [37] S. L. Barrotti e S. Bergman em ref [4], pp 819-832.
- [38] J. A. Johnson, K. A. Bennett e H. M. Montrey em ref [35], vol. 1, pp 145-253.
- [39] A. F. Lima em ref [4], pp 413-418.

- [40] K. N. Law, J. L. Valade e C. Daneault, *Cellul. Chem. Technol.* 1989, 23, 733.
- [41] Z. Kin, J. Jaworski e E. Pbzybylek, *Cellul. Chem. Technol.* 1982, 16, 431.
- [42] R. N. Shreve e J. A. Brink Jr., "Indústrias de Processos Químicos", Guanabara Dois, 4a. ed., Rio de Janeiro, 1980, a)pp 496-505, b)pp 492 e 493.
- [43] L. Hu, J. Yu e J. Chen, *Zhongguo Zaozhi* 1991, 10(1), 35; CA 115:161444f.
- [44] J. Gierer, *Holzforschung* 1990, 44, 387.
- [45] D. Lachenal, M. Muguet e P. Joly, *Pap. Puu* 1991, 73, 437; CA 115:235015r.
- [46] F. C. Munro, *Appita* 1990, 43, 421.
- [47] G. C. Hobbs e J. Abbot, *J. Wood Chem. Technol.* 1991, 11, 225.
- [48] D. W. Reid, G. G. Billmark e C. J. Sutton, *Tappi J.* 1991, 74(7), 99.
- [49] E. Ziomek, N. Kirkpatrick e I. D. Reid, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991, 35, 669.
- [50] R. M. Berry, C. E. Luthe, R. H. Voss, P. E. Wrist, P. Axegard, G. Gellerstedt, P. O. Lindblad e I. Poepke, *Pulp Pap. Can.* 1991, 92(6), 43.
- [51] L. Oxlade, *Chem. Brit.* 1991, 27, 687.
- [52] H. Loutfi, B. Blackwell e V. Uloth, *Tappi J.* 1991, 74(1), 203.
- [53] W. Yu, D. Woerner, J. Lin e J. L. McCarthy, *Holzforschung* 1989, 43, 213.
- [54] H. Kim, M. K. Hill e A. L. Fricke, *Tappi J.* 1987, 70(12), 112.
- [55] F. T. da Silva e R. M. Wilkins, "Use of Lignins as Support for Herbicides in Controlled Release Formulations", Proc. 2nd. Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Comp., Campinas, 1991, p 000.
- [56] G. Palma, H. López, M. Antileo, J. Freer e J. Baeza, "Lignin: Polymeric Matrix in New Formulations of Herbicides", Proc. 2nd Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Comp., Campinas, 1991, p 000.
- [57] T. U. E. Enkvist, Pat. Off. London 1.382.964 (1975); CA 81:51418x.
- [58] H. Pecina e Z. Bernaczyk, *Holz Roh- Werkst.* 1991, 49(5), 207.

- [59] J. L. Macedo Costa, U. Schuchardt e J. A. R. Rodrigues, "Liquefação Direta de Lixívia Negra para Óleo Pesado em Reatores de Batelada e Contínuo", *Anais I Simp. Nac. Fontes Novas e Renováveis de Energia*, Rio de Janeiro, 1988, p 137.
- [60] P. McKeough, R. Alén, A. Oasmaa e A. Johansson, *Holzforschung* 1990, 44, 445.
- [61] M. Dolk, J. F. Yan e J. L. McCarthy, *Holzforschung* 1989, 43, 91.
- [62] J. Jiang, G. Yao e Z. Li, *Zhongguo Zaozhi* 1990, 9 (3), 18; CA 114:230900v.
- [63] M. M. Haque e M. A. Islam, *J. Bangladesh Chem. Soc.* 1990, 3, 229; CA 115:52070k.
- [64] R. M. V. Assumpção, M. R. R. Pinho, R. Cahen e P. Philipp em ref [4], pp 280-283.
- [65] R. Grundelius, K. A. Mitchell e J. P. Rankin, *Pulp Pap. Can.* 1991, 92 (4), 43.
- [66] C. E. Luthe, *Holzforschung* 1990, 44, 107.
- [67] I. A. Pearl, *Tappi J.* 1969, 52, 1253.
- [68] J. Perlac e O. Carvajal, *Sobre Deriv. Cana Azucar* 1989, 23(2), 18; CA 115:234958.
- [69] K. C. Shen, *Adhesives Age* 1976, 19(2), 31.
- [70] E. Roffael e B. Dix, *Holz Roh- Werkst.* 1991, 49(5), 199.
- [71] J. M. MacLeod e B. I. Fleming, *Tappi J.* 1983, 66(12), 81.
- [72] A. F. M. Akhtaruzzaman, S. K. Bose, P. Das e S. K. Chowdhury, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 1991, 6, 8; CA 115:185609q.
- [73] J. H. Lora e S. Aziz, *Tappi J.* 1985, 68(8), 94.
- [74] K. V. Sarkanen, *Tappi J.* 1990, 73(10), 215.
- [75] S. Aziz e K. Sarkanen, *Tappi J.* 1989, 72(3), 169.
- [76] A. Harrison, *Pulp Pap.* 1991, 65(2), 116.
- [77] G. Dahlmann e M. C. Schroeter, *Tappi J.* 1990, 73(4), 237.
- [78] M. F. B. Sousa, U. Schuchardt e J. A. R. Rodrigues, *Ciênc. e Cult.* 1986, 38(1), 181.
- [79] M. Ya. Zarubin, I. P. Dejneko, D. V. Evtuguine e A. Robert, *Tappi J.* 1989, 72(11), 163.
- [80] P. Benar e U. Schuchardt, "Pressure Effect in the Delignification of Sugar Cane Bagasse by the Organosolv Process", *Proc. 1st. Braz. Symp. Chem. Lignin Wood Comp.*,

São Carlos, 1989, p 186.

- [81] L. Paszner e H. J. Cho, *Tappi J.* 1989, 72(2), 135.
- [82] T. N. Kleinert e K. Tayenthal, U.S. Pat. 1.856.567 (1931); CA 25:4704.
- [83] S. I. Aronovsky, U.S. Pat. 2.037. 001 (1936); CA 30:3649.
- [84] V. B. Diebold, W. F. Cowan e J. K. Walsh, U.S. Pat. 4.100.016 (1978).
- [85] S. Aziz, T. McDonough, N. Thompson e M. R. Doshi, *Tappi J.* 1988, 71(2), 251.
- [86] R. A. Westmoreland e I. A. Jefcoat, *Chem. Eng. Commun.* 1991, 104, 101.
- [87] J. L. Puech, F. Sarni, A. Labidi, B. Mouttet e A. Robert, *Holzforschung* 1990, 44, 367.
- [88] G. S. Faass, R. S. Roberts e J. D. Muzzy, *Holzforschung* 1989, 43, 245.
- [89] G. S. Faass, R. S. Roberts e J. D. Muzzy, Can. Pat. CA 1.284.637; CA 115:185644x.
- [90] L. Paszner e N. C. Behera, *Holzforschung* 1989, 43, 159.
- [91] H. Tsuchiya, K. Miyasaki, Y. Iwanaga e M. Wakai, *Kagaku Kagaku Ronbunshu* 1991, 17, 867; CA 115:138496r.
- [92] O. Mambrim Fo. e M. Tubino, "Aqueous Alcohol-Soda Pulping of Eucalyptus Wood with Low Ethanol Content", Proc. 1st. Braz. Symp. Chem. Lignin Wood Comp., 1989, São Carlos, p 159.
- [93] B. J. Demuner, J. L. Gomide e E. C. da Silva Jr., "Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto", Anais do XIX Congresso Anual da ABCP, São Paulo, 1986, p 145.
- [94] J. G. Lobbecke, A. Lindner, G. Wegener e D. W. Wabner, *Holzforschung* 1990, 44, 401.
- [95] O. Kordsachia, B. Wandinger e R. Patt, "ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of Eucalyptus", Proc. 1st. Braz. Symp. Chem. Lignin Wood Comp., São Carlos, 1989, p 80.
- [96] N. P. Black, *Tappi J.* 1991, 74(4), 87.
- [97] R. Patt, J. Knoblauch, O. Faix, O. Kordsachia e J. Puls, *Das Papier (Darmstadt)* 1991, 45(7), 389.
- [98] H.L. Schubert, O. Kordsachia e R. Patt, *Wochenbl. Papierfabr.* 1990, 118(22), 977; CA 114:84121.

- [99] A. V. Burov, T. L. Lukanina e R. G. Aliev, *Khim. Drev.* 1990, (6), 53; CA 114:64579a.
- [100]H. H. Nimz, M. Roth, U. Ischirner e R. Casten, *Holzforschung* 1986, 40 (supl.), 125.
- [101]H. H. Nimz, R. Casten e M. Roth, Ger. Offen. DE 3.423.024 (1986); CA 104:151141p.
- [102]J. Baeza, S. Urizar, N. M. Erismann, J. Freer, E. Schmidt e N. Durán, *Bioresource Technol.* 1991, 37, 1.
- [103]A. Pedreros, N. Durán, E. Schmidt, J. Freer, C. Aguilera e J. Baeza, "Pulpaje de Madera de *Pinus radiata* D Don con Solventes Organicos", Proc. 1st. Braz. Symp. Chem. Lignin Wood Comp., São Carlos, 1989, p 168.
- [104]M. A. Zil'bergleit, T. V. Korneichik e V. M. Reznikov, *Khim. Drev.* 1991,(2), 17; CA 115:138483j.
- [105]Z. Kin, *Tappi J.* 1990, 73(11), 237.
- [106]N. G. Kostyukevich e I. P. Deineko, *Khim. Drev.* 1991, (2), 12; CA 115:235018u.
- [107]H. H. Nimz e R. Casten, Ger. Offen. DE 3.445.132 (1986); CA 105:81033z.
- [108]H. H. Nimz, C. Granzow e A. Berg, *Holz Roh- Werkst.* 1986, 44(9), 362.
- [109]H. H. Nimz, A. Berg, C. Granzow, R. Casten e S. Muladi, "Acetosolv Pulping and Bleaching of Wood and Annual Plants", Proc. 1st.Braz. Symp. Chem. Lignin Wood Comp., São Carlos, 1989, p 143.
- [110]H. H. Nimz, A. Berg, C. Granzow, R. Casten e S. Muladi, *Das Papier (Darmstadt)* 1989, 43(10A), V102.
- [111]H. H. Nimz, A. Berg e R. Casten, Eur. Pat. Appl. EP 325.891 (1989); CA 112:22608n.
- [112]A. A. S. Curvelo, J. Alaburda, V. R. Botaro, J. R. Lechat e R. A. M. C. De Groote, *Tappi J.* 1990, 73(11), 217.
- [113]K. Poppius-Levlin, R. Mustonen, T. Huovila e J. Sundquist, *Pap. Puu* 1991, 73(2), 154; CA 115:161446h.
- [114]H. H. Nimz, A. Berg, C. Granzow e R. Casten, VTT Symp. 1989, 102 (Non Waste Technol., vol. D), 399; CA 113:8262j.
- [115]H. H. Nimz e A. Berg, Eur. Pat. Appl. EP 325.890 (1989); CA 111:216190v.

- [116]H. H. Nimz e R. Casten, *Holz Roh- Werkst.* 1986, 44(6), 207.
- [117]M. F. B. Souza, "Separação e Identificação dos Constituintes do Bagaço de Cana e sua Conversão em Insumos Químicos pelo Processo Organosolv", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1984.
- [118]O. Goldschmidt em "Lignins", K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p 241.
- [119]B. L. Browing, "The Chemistry of Wood", Interscience Publisher, New York, 1963, p 574.
- [120]J. F. Kennedy, G. O. Phillips e P. A. Williams, "Wood and Cellulosics", Ellis Horwood Publishers, 1987.
- [121]R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 67a. ed., Boca Raton, 1986, a)D-221, b)F-41.
- [122]N. Baccan, J. C. Andrade, J. S. Barone e O. E. S. Godinho, "Química Analítica Quantitativa", Edgard Blucher, 2a. ed., São Paulo, 1985, a)pp 192-201, b)pp 147-179.
- [123]Equipamento mantido pelo projeto FINEP/PQME/IQ-UNICAMP.
- [124]R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.* 1968, 45, 581.
- [125]U. Schuchardt, J. A. R. Rodrigues, H. C. Duarte e R. G. Stade, "Ácidos de Lewis como Catalisadores na Dissolução de Biomassas", Anais X Simp. Iberoameric. Catálise, Mérida, Venezuela, 1986, p 1087.
- [126]O. Mambrim Fo., "Processo Híbrido de Polpação Etanol-Soda de Madeira de Eucalipto, com Baixo Teor Alcoólico", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1989.
- [127]O. Karlsson, K. Lundquist, S. Meuller e K. Westlid, *Acta Chem. Scand.* 1988, B42, 48.
- [128]P. J. Weimer e W. M. Weston, *Biotechnol. Bioeng.* 1985, 27, 1540.