Maria Teresa Borges Pimenta

**UTILIZAÇÃO DE FLUIDOS NO ESTADO SUB/SUPERCRÍTICO
NA POLPAÇÃO DE *Eucalyptus grandis* E *Pinus taeda***

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Ciências Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

**São Carlos
2005**

*Ao Adriano, pelo carinho,
apoio, incentivo e
compreensão.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo, pela oportunidade, amizade e confiança, essenciais na realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Ferreira, pela amizade e contribuição com os meus primeiros “desafios supercríticos”;
- Ao Prof. Dr. Francides Gomes da Silva Jr, da ESALQ-USP, por me receber e disponibilizar toda a estrutura necessária para a realização de alguns experimentos;
- Ao Prof. Dr. Cláudio Angeli Sansígolo, da UNESP-Botucatu, por me receber e dar suporte para a realização dos ensaios físico-mecânicos das polpas;
- Ao Prof. Dr. Pere Mutjé Pujol, por me receber durante o meu estágio no exterior em Girona, na Espanha;
- Aos Professores Dr. Mohamed Naceur Belgacem e Dr. Alain Dufresne, por me receberem durante o meu estágio no exterior em Grenoble, na França;
- Ao Prof. Dr. Alessandro Gandini, pela amizade e oportunidade de compartilhar seus conhecimentos e idéias;
- Ao Daniel, pela amizade e por todos os “momentos supercríticos”, onde pudemos discutir, compartilhar e elaborar novas idéias;
- À Marcia, pela amizade, paciência com as análises cromatográficas e por me receber tão gentilmente em sua casa na última etapa deste trabalho;
- Aos amigos e colegas de grupo: Alessandra, Junior, Eliangela, Roberta, Ricardo, Toni e Luisão, pelo apoio, ajuda e momentos de descontração no laboratório;
- Às bibliotecárias, em especial à Lia, pela atenção, amizade e auxílio;
- À Alessandra Foresti, pela amizade e auxílio nas determinações de viscosidade;
- Aos amigos David Montoro, Laura Bautista e Joan Pere Olmedo, pela ajuda na realização do meu trabalho em Girona;
- À Votorantim Celulose e Papel e à Klabin, pela matéria-prima fornecida;
- À FAPESP e a CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1- INTRODUÇÃO.....	01
1.1- Madeira como matéria-prima.....	01
1.2- Estrutura da madeira.....	03
1.3- Matérias-primas fibrosas.....	10
1.4- Madeira de Eucalipto e de Pinheiro como matéria-prima para a obtenção de polpa celulósica.....	12
1.4.1- Eucalipto – Uma fibra especial.....	13
1.4.2- Pinus – Uma alternativa no Brasil.....	14
1.5- Fabricação de papel.....	16
1.5.1- Picagem dos cavacos.....	17
1.5.2- Importância das dimensões dos cavacos na etapa de impregnação.....	19
1.5.3- Processos de polpação.....	21
1.6- Polpação Kraft.....	24
1.7- Polpação Organossolve.....	26
1.8- Extração com fluido supercrítico (SFE).....	31
1.8.1- Fluido supercrítico.....	31
1.8.2- Propriedades de um fluido supercrítico.....	33
1.8.3- Modos SFE.....	35
1.9- Processo organossolve associado ao emprego de CO ₂ como fluido supercrítico.....	35
1.10- Emprego de NH ₃ como fluido supercrítico.....	40
2- OBJETIVOS.....	42
3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.1- Matéria prima utilizada.....	43
3.2- Determinação da composição química da madeira.....	45
3.2.1- Teor de umidade	45
3.2.2- Teor de extrativos na madeira.....	46

3.2.3- Teor de cinzas na madeira.....	46
3.2.4- Determinação do teor de lignina.....	47
3.2.4.1- Determinação do teor de lignina Klason insolúvel.....	47
3.2.4.2- Determinação do teor de lignina Klason solúvel.....	48
3.2.5- Composição de polissacarídeos.....	49
3.3- Operação do sistema SFE.....	50
3.3.1- Polpação em condições sub - supercríticas (SFE).....	52
3.4- Polpação organossolve.....	55
3.5- Polpação kraft.....	56
3.6- Análise das polpas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve de polpação.....	58
3.6.1- Depuração das polpas.....	59
3.6.2- Branqueamento das polpas.....	60
3.6.2.1- Conteúdo de lignina.....	60
3.6.2.1.1- Método Klason.....	60
3.6.2.1.2- Número kappa.....	60
3.6.2.2- Branqueamento das polpas – Reação com ClO ₂	62
3.6.2.3- Branqueamento das polpas – Extração com NaOH.....	63
3.6.3- Grau de polimerização das polpas branqueadas.....	64
3.6.4- Cristalinidade.....	64
3.6.5- Propriedades físico-mecânicas das polpas.....	65
3.6.6- Alvura.....	66
3.6.7- Análise morfológica das fibras.....	66
3.7- Extração de lignina das madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i> utilizando o método Pepper.....	67
3.8- Análise das ligninas obtidas no método Pepper e nos processos SFE/CO ₂ e organossolve de polpação.....	68
3.8.1- Análise de lignina por FT-IR.....	69
3.8.2- Análise de lignina por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	69
3.8.3- Análise de lignina por Espectroscopia de RMN ¹³ C.....	70
3.8.4- Análise elementar das ligninas.....	70
3.9- Experimentos planejados.....	71
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73

4.1- Composição química das madeiras de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	73
4.2- Estudo do efeito do tamanho da amostra.....	75
4.2.1- Estudo do efeito do tamanho da amostra no processo SFE de polpação.....	75
4.2.2- Estudo do efeito do tamanho da amostra no processo kraft de polpação.....	79
4.2.3- Estudo do efeito do tamanho da amostra no processo organossolve de polpação.....	83
4.2.4- Distribuição de lignina residual no Processo SFE	86
4.3- Análise das polpas obtidas nos diferentes processos de polpação.....	89
4.3.1- Composição de polissacarídeos nas polpas	89
4.4- Análise das polpas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve de polpação.....	96
4.4.1- Grau de polimerização.....	102
4.4.2- Cristalinidade.....	105
4.4.3- Alvura.....	108
4.4.4- Análise morfológica das fibras.....	110
4.4.5- Propriedades físico-mecânicas das polpas.....	116
4.5- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve.....	124
4.5.1- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve por Espectroscopia no Infravermelho.....	125
4.5.2- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	131
4.5.3- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve por Espectroscopia de RMN ¹³ C.....	136
4.5.4- Análise elementar das ligninas obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve de polpação.....	142
4.6- Polpação de <i>Pinus taeda</i> utilizando NH ₃ no estado supercrítico.....	144
4.6.1- Emprego de NH ₃ sem adição de modificadores – estudos preliminares....	145
4.6.2- Emprego de NH ₃ com adição de modificadores.....	147
4.7- Composição de polissacarídeos das amostras obtidas no processo SFE/NH ₃ ..	153
4.8- Análise das ligninas obtidas no processo SFE/NH ₃ de polpação.....	154
4.8.1- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/NH ₃ por Espectroscopia no Infravermelho.....	154

4.8.2- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/NH ₃ por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	156
4.8.3- Análise elementar das ligninas obtidas nos processos SFE/NH ₃	158
4.9- Estudo da influência do co-solvente na eficiência do processo SFE.....	160
5- CONCLUSÕES.....	166
6- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	172
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	174
ANEXO A- Fórmulas para os cálculos das propriedades físico-mecânicas das polpas.....	A
ANEXO B- Difractogramas das polpas branqueadas obtidas nos processos SFE/CO ₂ , organossolve e kraft industrial.....	B
ANEXO C- Espectros de infravermelho das ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas no processo SFE/CO ₂ para o estudo do efeito do tamanho da amostra....	C
ANEXO D- Espectros de infravermelho das ligninas <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas pelo método Pepper e pelos processos SFE/CO ₂ e organossolve de polpação.....	D
ANEXO E- Espectros de RMN ¹³ C das ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas pelo método Pepper e pelo processo SFE/CO ₂ para o estudo do efeito do tamanho da amostra.....	E
ANEXO F- Espectros de RMN ¹³ C das ligninas de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas pelo método Pepper e pelos processos SFE/CO ₂ e organossolve de polpação.....	F
ANEXO G- Espectros de infravermelho das ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas pelo processo SFE/NH ₃ de polpação.....	G

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Produção mundial de madeira, aço e plásticos.....	02
Figura 2- Aparência tridimensional do tecido celular de diferentes madeiras.....	05
Figura 3- Diferentes tipos de células componentes do xilema secundário.....	06
Figura 4- Modelo de lignina de abeto (coníferas), proposto por Adler em 1977.....	08
Figura 5- Modelo de lignina de faia (folhosas), proposto por Nimz em 1974.....	09
Figura 6- a- Unidade fenilpropânica da lignina; b- Sítios reativos da lignina.....	10
Figura 7- Esquema simplificado das operações realizadas para a fabricação de papel	16
Figura 8- Solvólise da ligação α -O-4.....	29
Figura 9- Exemplo de degradação de ligações β -O-4 em processos organossolve.....	29
Figura 10- Exemplo de reações de condensação.....	30
Figura 11- Diagrama de fases pressão x temperatura para o dióxido de carbono puro..	31
Figura 12- Blocos de madeira de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> empregados neste estudo.....	44
Figura 13- Sistema completo para extração e reação em condições sub e supercríticas.....	50
Figura 14- Esquema do sistema para extração em condições sub e supercríticas.....	51
Figura 15- Resultados obtidos na polpação SFE de <i>Eucalyptus grandis</i>	78
Figura 16- Resultados obtidos na polpação SFE de <i>Pinus taeda</i>	78
Figura 17- Resultados obtidos na polpação kraft de <i>Eucalyptus grandis</i>	82
Figura 18- Resultados obtidos na polpação kraft de <i>Pinus taeda</i>	82
Figura 19- Resultados obtidos na polpação organossolve de <i>Eucalyptus grandis</i>	85
Figura 20- Resultados obtidos na polpação organossolve de <i>Pinus taeda</i>	86
Figura 21- Esquema dos cortes realizados para o estudo da polpação SFE em diferentes partes de um mesmo bloco de madeira. (a) <i>Eucalyptus grandis</i> e (b) <i>Pinus taeda</i>	87

Figura 22- Cromatogramas dos padrões utilizados nas análises dos polissacarídeos das polpas em estudo. A- Determinação de celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico e ácido acético, B- Determinação de furfural e hidroximetilfurfural.....	90
Figura 23- Variação do teor de celulose (A) e polioses (B) em função do tamanho das amostras de <i>Eucalyptus grandis</i>	93
Figura 24- Variação do teor de celulose (A) e polioses (B) em função do tamanho das amostras de <i>Pinus taeda</i>	94
Figura 25- Variação do teor de polioses e do Número Kappa nas polpas em função do tamanho das amostras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	100
Figura 26- Difrátogramas obtidos para a madeira e para as polpas branqueadas de <i>Eucalyptus grandis</i> resultantes dos processos de polpação SFE/CO ₂ , organossolve e kraft.....	106
Figura 27- Difrátogramas obtidos para a madeira e para as polpas branqueadas de <i>Pinus taeda</i> resultantes dos processos de polpação SFE/CO ₂ , organossolve e kraft.....	107
Figura 28- Variação do teor de lignina residual em função da alvura das polpas em estudo.....	109
Figura 29- Espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas na polpação SFE de <i>Pinus taeda</i> a partir de diferentes dimensões (3,5 cm, 2,5 cm, 2,0 cm, 1,5 cm, 1,0 cm, 0,5 cm, cavacos e serragem).....	126
Figura 30- Espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas pelo método Pepper de extração e nas polpações SFE/CO ₂ e organossolve de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	130
Figura 31- Espectros de RMN ¹³ C das ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas nos processos SFE e pelo método Pepper para o estudo do efeito do tamanho da amostra	136
Figura 32- Espectros de RMN ¹³ C das ligninas de <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas nos processos SFE, organossolve e pelo método Pepper.....	139

Figura 33- Espectros de RMN ^{13}C das ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas nos processos SFE, organossolve e pelo método Pepper.....	139
Figura 34- Polpação de <i>Pinus taeda</i> com o uso de NH_3 em condições de elevada pressão. Efeito da composição do co-solvente.....	149
Figura 35- Espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas na polpação SFE/ NH_3 de <i>Pinus taeda</i>	154

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Exemplos de aplicações de polpas celulósicas obtidas de madeiras de fibras curta e longa em processo químico de polpação.....	11
Tabela 2- Características das madeiras de algumas espécies de coníferas e folhosas..	12
Tabela 3- Classificação dos processos de polpação com base no rendimento de polpa.....	22
Tabela 4- Parâmetros supercríticos de algumas substâncias.....	33
Tabela 5- Comparação das propriedades do dióxido de carbono supercrítico e de gases e líquidos comuns.....	34
Tabela 6- Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos das polpas.....	65
Tabela 7- Composição química das madeiras de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> ...	73
Tabela 8- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação SFE de <i>Eucalyptus grandis</i> . (170°C, 400 bar, 60 min, co-solvente etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).....	77
Tabela 9- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação SFE de <i>Pinus taeda</i> . (190°C, 400 bar, 90 min, co-solvente etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).....	77
Tabela 10- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação kraft de <i>Eucalyptus grandis</i> . (170°C, 180min, álcali ativo 14%, sulfeto 25%, razão licor/amostra = 5,0 mL/g).....	80
Tabela 11- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação kraft de <i>Pinus taeda</i> . (170°C, 210min, álcali ativo 20%, sulfeto 25%, razão licor/amostra = 5,0mL/g).....	80
Tabela 12- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação organossolve de <i>Eucalyptus grandis</i> . (190°C, 180 min, etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).....	83

Tabela 13- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação organossolve de <i>Pinus taeda</i> . (190°C, ~21 bar, 180 min, etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).....	84
Tabela 14- Valores de lignina residual para as polpas obtidas em diferentes regiões dos blocos de madeira empregando polpação SFE.....	88
Tabela 15- Composição química das madeiras de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> e das polpas obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra utilizando o processo SFE.....	91
Tabela 16- Composição química das polpas de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra utilizando o processo kraft.....	91
Tabela 17- Composição química das polpas de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra utilizando o processo organossolve.....	92
Tabela 18- Valores de rendimento bruto, polioses, lignina residual e deslignificação para as polpas brutas obtidas nos processos de polpação SFE/CO ₂ e organossolve utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	97
Tabela 19- Valores de rendimento depurado, polioses, lignina residual, deslignificação e número Kappa para as polpas depuradas obtidas nos processos de polpação SFE/CO ₂ e organossolve utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	97
Tabela 20- Valores de rendimento, polioses, lignina residual, deslignificação e número Kappa para as polpas branqueadas obtidas nos processos de polpação SFE/CO ₂ e organossolve utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	98
Tabela 21- Valores de Número Kappa das polpas depuradas, branqueadas e razão entre esses valores.....	101
Tabela 22- Grau de polimerização das polpas branqueadas obtidas nos processos de polpação kraft, SFE/CO ₂ e organossolve utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	103

Tabela 23- Índices de cristalinidade obtidos para as madeiras e polpas branqueadas resultantes dos processos de polpação SFE/CO ₂ , organossolve e kraft utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	106
Tabela 24- Resultados da determinação de alvura das amostras de polpas branqueadas resultantes dos processos de polpação SFE/CO ₂ , organossolve e kraft utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	109
Tabela 25- Dados de morfologia das fibras obtidos para as polpas depuradas e branqueadas resultantes dos processos de polpação SFE/CO ₂ , organossolve e kraft utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	113
Tabela 26- Dados referentes aos ensaios físico-mecânicos obtidos para as polpas depuradas e branqueadas resultantes dos processos de polpação SFE/CO ₂ , organossolve e kraft utilizando madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	119
Tabela 27- Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do tipo G (guaiacila), S (siringila) e HGS (para-hidroxifenila).....	127
Tabela 28- Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas de <i>Pinus taeda</i> em estudo.....	128
Tabela 29- Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i> obtidas nos processos SFE/CO ₂ e organossolve em estudo.....	129
Tabela 30- Valores de $\overline{M_w}$, $\overline{M_n}$ e dispersividade para as ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas na polpação SFE e método Pepper com blocos de madeira de diferentes dimensões utilizando o detector de ultravioleta.....	132
Tabela 31- Valores de $\overline{M_w}$, $\overline{M_n}$ e dispersividade para as ligninas de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas nas polpações SFE/CO ₂ e organossolve e pelo método Pepper, utilizando o detector de ultravioleta.....	134

Tabela 32- Teor de metoxilas determinadas por RMN ^{13}C para as ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas no estudo do efeito do tamanho da amostra e pelo método Pepper.....	138
Tabela 33- Teor de metoxilas determinadas por RMN ^{13}C para as ligninas de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i> obtidas nos processos SFE e organossolve de polpação e pelo método Pepper.....	141
Tabela 34- Porcentagens dos elementos C, H, O determinados por análise elementar e as fórmulas C_9 para as ligninas obtidas nos processos SFE, organossolve de polpação e pelo método Pepper.....	142
Tabela 35- Estudos preliminares da polpação de <i>Pinus taeda</i> realizados em modo dinâmico. Emprego de NH_3 sem a adição de modificadores.....	145
Tabela 36- Extração de cavacos brutos e cavacos pré-extraídos com NH_3 em estado supercrítico empregando solução de NaOH 15%.....	146
Tabela 37- Polpação de <i>Pinus taeda</i> realizada com o emprego de amônia a 190°C , 204bar e 75 minutos em modo estático. Estudo do efeito da composição do co-solvente.....	147
Tabela 38- Polpação de <i>Pinus taeda</i> realizada com o emprego de amônia, tempo de 75 minutos de reação em modo estático. Estudo do efeito da composição do co-solvente.....	151
Tabela 39- Composição química da madeira e das amostras de <i>Pinus taeda</i> obtidas no processo SFE/ NH_3	153
Tabela 40- Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas de <i>Pinus taeda</i> obtidas no processo SFE/ NH_3	155
Tabela 41- Valores de $\overline{Mn}$, $\overline{Mw}$ e dispersividade para as ligninas obtidas nas polpações SFE/ NH_3 com o emprego de cavacos de <i>Pinus taeda</i> e para o método Pepper, utilizando o detector de ultravioleta.....	157
Tabela 42- Porcentagens dos elementos C, H, O, N obtidos por análise elementar para as ligninas obtidas no processo SFE/ NH_3	158
Tabela 43- Fatores e níveis utilizados no estudo da polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema álcool/água.....	160

Tabela 44- Matriz de planejamento fatorial utilizada no planejamento para o sistema álcool/água.....	161
Tabela 45- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema etanol/água. Tempo fixado em 75 minutos.....	161
Tabela 46- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema metanol/água. Tempo fixado em 75 minutos.....	161
Tabela 47- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema 1-propanol/água. Tempo fixado em 75 minutos.....	162
Tabela 48- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema 1-butanol/água. Tempo fixado em 75 minutos.....	162
Tabela 49- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema 1-pentanol/água. Tempo fixado em 75 minutos.....	162
Tabela 50- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema acetona/água com 45% de acetona. Tempo fixado em 75 minutos.....	163
Tabela 51- Resultados obtidos na polpação de <i>Pinus taeda</i> para o sistema dioxano/água com 45% de dioxano. Tempo fixado em 75 minutos.....	163

Resumo

A utilização de dióxido de carbono em condições sub e supercríticas (em associação com co-solventes) em processos de deslignificação/polpação já se encontra descrito na literatura especializada. Esta técnica se beneficia da elevada difusibilidade apresentada por fluidos no estado sub/supercrítico. Quando aplicada em processos de polpação, a utilização destes fluidos nestas condições pode proporcionar vantagens nas etapas de impregnação e de processamento dos efluentes gerados no processo.

Visando aplicar o potencial da elevada difusibilidade apresentada pelo dióxido de carbono supercrítico, realizou-se o estudo comparativo do desempenho dos processos kraft, organossolve convencional e supercrítico frente à deslignificação de diferentes espécies (*Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*), empregando-se amostras de diferentes dimensões. O processo kraft se mostrou mais eficiente com o emprego de cavacos, enquanto que a utilização de dióxido de carbono supercrítico, com o uso de co-solvente etanol/água (processo SFE), foi mais eficiente com amostras de maiores dimensões (cubos de 3,5 x 3,5 x 4,0cm). Dentro dos intervalos considerados para as variáveis utilizadas nos diferentes processos de polpação, as polpas obtidas pelo processo SFE a partir de amostras de seção quadrada 3,5 x 3,5cm apresentaram maior conteúdo de holocelulose e maior alvura, evidenciando um elevado rendimento livre de lignina.

Estudou-se também o uso de acetona/água e de dioxano/água como co-solventes em processos realizados com dióxido de carbono no estado supercrítico. Os resultados obtidos foram comparados com estudos anteriores realizados com álcoois alifáticos e indicaram a maior efetividade do uso de dioxano/água e 1-propanol/água.

Foram realizados também estudos empregando amônia como fluido supercrítico no tratamento de cavacos de *Pinus taeda*, com o intuito de verificar a capacidade nucleofílica da amônia frente às reações de deslignificação. As reações foram realizadas com o uso exclusivo de amônia e na presença de etanol, água e misturas etanol/água como co-solventes. A análise dos resultados obtidos evidenciou a ocorrência pouco significativa de remoção de lignina, com migração desta para a periferia dos cavacos.

As ligninas obtidas nos diferentes estudos foram caracterizadas por diferentes técnicas analíticas e não apresentaram diferenças significativas entre as amostras obtidas nos diferentes processos estudados.

Abstract

The utilization of carbon dioxide under sub/supercritical conditions (in association with co-solvents) in delignification/pulping reactions has already been reported in the literature. This technique takes advantage of the high diffusivity presented by fluids at the supercritical state. When applied to pulping processes the utilization of these fluids can lead to advantages mainly in the impregnation and effluent treatment steps.

In an attempt to apply the high diffusivity exhibited by supercritical carbon dioxide, this work presents the results obtained in the comparative study of the performance of the kraft, organosolv and supercritical processes in the delignification of different species (*Eucalyptus grandis* and *Pinus taeda*), employing samples with different dimensions. The kraft process presented a higher efficiency in the treatment of wood chips while the supercritical carbon dioxide, with ethanol/water as co-solvent, (SFE process) was more efficient in the treatment of high dimension samples (3.5 x 3.5 x 4.0 cm). In the experimental conditions applied in this study, the pulps obtained in the SFE treatment of samples with square section 3.5 x 3.5 cm showed higher holocellulose content and higher brightness which corresponds to high free of lignin pulp yield.

It was also studied the utilization of acetone/water and dioxane/water as co-solvents in the carbon dioxide supercritical pulping process. The results were compared with previous studies performed with aliphatic alcohols and indicated a higher efficiency of the dioxane/water and 1-propanol/water mixtures.

The utilization of supercritical ammonia in the treatment of *Pinus taeda* wood chips was also studied in order to verify the nucleophilic capability of this fluid in the delignification reactions. The reactions were performed with ammonia, exclusively, and in the presence of different co-solvents (ethanol, water and ethanol/water mixtures). The results of the delignifications showed the occurrence of low amount of lignin removal, with migration of lignin to the periphery of the wood chips.

The lignins isolated from the reactions performed in this work were characterized by different analytical techniques. The results indicated no significant differences among the samples obtained in the different delignification processes.

1- Introdução

1.1- Madeira como matéria-prima

A madeira é uma matéria-prima largamente utilizada, atendendo as mais diversas finalidades. Desde os tempos mais remotos, a história do ser humano está relacionada à sua interação com o reino vegetal, como fonte de energia pelo uso controlado do fogo para o cozimento de alimentos, aquecimento, iluminação, arma de ataque e defesa, confecção de ferramentas e etc.

Ao longo da história, diversas outras aplicações foram surgindo, dentre elas, o emprego da madeira para a produção de carvão vegetal a ser utilizado em siderúrgicas ou outras indústrias. Já no final do século XX, mais de 1,5 bilhões de toneladas de madeira eram exploradas comercialmente a cada ano, valores estes muito superiores se comparados à produção anual de aço e plásticos neste mesmo período, conforme apresentado na Figura 1 a seguir (Tsoumis, 1991).

Figura 1- Produção mundial de madeira, aço e plásticos – 1985 (Tsoumis, 1991).

Atualmente, do ponto de vista econômico, a polpa de celulose utilizada na fabricação de papel é considerada a mais importante aplicação industrial para a madeira (Revista da madeira, 2003).

Desde que o homem começou a ter a necessidade de expor as suas idéias, muitos objetos foram utilizados para registrar as suas atividades, desde materiais disponíveis na natureza, como pedras, folhas, ossos e paredes rochosas até materiais mais complexos, como pergaminhos, papiros, diversas fibras e fiapos de tecidos, e finalmente, o papel. Desde então, inúmeras foram as matérias-primas utilizadas como fonte de fibras, mas atualmente, a indústria de papel e celulose utiliza, quase que exclusivamente, espécies que produzem madeira.

1.2- Estrutura da madeira

A madeira é constituída quimicamente por componentes de elevada e baixa massa molecular, denominados por macromoléculas e micromoléculas respectivamente (Curvelo, 1992). Dentre as macromoléculas, estão a celulose, polioses e lignina, substâncias que representam mais de 90% da massa seca da madeira. Dentre as substâncias de baixa massa molecular, estão as substâncias orgânicas (extrativos) e inorgânicas (reportadas como cinzas) (Fengel e Wegener, 1984).

A celulose é um polímero de cadeia longa e linear, constituída exclusivamente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, que formam as unidades de monossacarídeos β -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas, formando a celobiose, que são as unidades repetitivas da celulose. Em função dos grupos hidroxila presentes na cadeia de celulose, são formadas ligações de hidrogênio, gerando elevada regularidade estrutural. Várias moléculas de celulose unidas em disposição paralela umas às outras originam as microfibrilas; grupos de microfibrilas originam as fibrilas as quais formam as fibras de celulose. As cadeias lineares formadas aglomeram-se na forma de fibrilas resultando em regiões cristalinas, gerando rigidez e arranjo organizado das cadeias, intercaladas por regiões amorfas.

As polioses são heteropolissacarídeos ramificados formados por pentoses e hexoses (xilanas e glicomananas respectivamente). As unidades monoméricas presentes nas polioses são: β -D-xilose, β -D-glicose, β -D-manose, α -D-galactose, α -L-arabinose e quantidades significativas de ácido β -D-glicourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-O-metilglicourônico. Apesar de apresentar estrutura

semelhante à celulose, as polioses possuem massas moleculares menores e apresentam diferenças importantes entre suas reatividades, provocadas basicamente pela constituição amorfa das polioses. Dentre outras funções, as polioses atuam como interface ou agente de ligação entre as moléculas de celulose e lignina. A disposição das fibrilas e das polioses se dá por camadas com diferentes espessuras e as polioses aparecem tanto isoladamente em uma camada (região compreendida entre as fibrilas e a lignina) quanto dispersa em uma outra camada rica em lignina (Fengel e Wegener, 1984).

A lignina é o constituinte que possui a estrutura química mais complexa, sendo classificada como uma macromolécula aromática e amorfa. Está presente em maior concentração nos espaços intercelulares, denominados de lamela média, e tem como função, manter as células unidas nos tecidos vegetais, possibilitando o elevado crescimento vertical dos troncos e galhos e proporcionando resistência mecânica à madeira.

Embora haja uma grande variedade de árvores na natureza, estas podem ser classificadas em dois grandes grupos: gimnospermas (também chamadas de coníferas), cujas sementes encontram-se expostas, e angiospermas (também chamadas de folhosas), cujas sementes são protegidas por um fruto. Dentre as coníferas, que são também chamadas de madeiras moles, resinosas ou não porosas, é possível citar diversas espécies de pinheiro. Dentre as folhosas, chamadas de madeiras duras ou porosas, apresentam-se o eucalipto, a bétula e o carvalho, dentre outros (Koga, 1988). A Figura 2 ilustra as principais diferenças entre folhosas e coníferas que podem ser observadas por meio de uma inspeção visual com aumento.

Figura 2- Aparência tridimensional do tecido celular de diferentes tipos de madeiras: A - pinheiro (40x), B – freixo (50x), C – bétula (100x). 1- seção transversal, 2- seção radial, 3- seção tangencial (Tsoumis, 1991).

Conforme apresentado na Figura 2, é possível observar que a madeira é constituída por células alongadas, orientadas, em sua maioria no sentido longitudinal, capazes de desempenhar funções como sustentação da árvore, transporte de líquidos e armazenamento de suprimentos. Entretanto, há uma grande diferença entre as células das madeiras de coníferas e folhosas. Nas coníferas, cuja anatomia é bastante simples, são encontradas apenas dois tipos de células: 90 – 95% de traqueóides e 5 – 10% de células parenquimáticas de raio. Os traqueóides são células estreitas e alongadas, semelhantes a um tubo, que fornecem à madeira a resistência mecânica,

além de permitirem o transporte de líquidos por todo o vegetal e as células de parênquima, desempenham o papel de armazenamento de nutrientes. As madeiras de folhosas, por sua vez, apresentam vários tipos de células especializadas em diferentes funções, mas a característica principal é a presença de elementos de vaso, que são tecidos condutores com largas cavidades, dispostos uns sobre os outros formando um longo tubo. Esses elementos de vaso permitem um transporte de água mais eficiente do que no caso dos traqueóides de madeiras de coníferas. Os tecidos de armazenamento são formados por células parenquimáticas radiais e longitudinais e os tecidos de suporte consistem, principalmente, de células libriformes alongadas (Koga, 1988). A Figura 3 apresenta os principais tipos de células encontradas nas madeiras.

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

Estas células são unidas nos tecidos vegetais pela lignina, e conforme comentado anteriormente, esta macromolécula possibilita resistência mecânica à

madeira. A lignina está presente em maior concentração nos espaços intercelulares, também denominados como lamela média e apresenta-se em menores concentrações na parede celular. Entretanto, devido ao maior volume da parede celular, a maior parte da lignina se encontra nesta região onde há evidências de que a lignina está ligada aos polissacarídeos, principalmente através de unidades de arabinose, xilose e galactose das polioses (Lin e Dence, 1992). A lignina atua como agente de impermeabilização e possibilita melhores condições de transporte de água e nutrientes na planta, além de dificultar a ação de microrganismos na parede celular.

Nas diferentes espécies de madeira existem grandes variações em relação ao conteúdo de lignina. As madeiras de coníferas possuem conteúdos de lignina bastante uniformes, em torno de 27%, enquanto que nas madeiras de folhosas esse conteúdo se apresenta em torno de 15 a 24%. As ligninas de plantas anuais, coníferas e folhosas diferem entre si principalmente quanto à frequência com que aparecem os padrões de substituição aromático dos três diferentes precursores primários (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico). Desta forma, é possível classificar as ligninas em três classes principais: ligninas guaiacila, ligninas guaiacila-siringila e ligninas guaiacila-siringila-hidroxifenila. As ligninas guaiacila são encontradas na maioria das coníferas e a segunda nas folhosas. O terceiro tipo é característico de plantas de ciclo anual. A estrutura da lignina pode ser representada por alguns modelos propostos por vários pesquisadores, onde cada modelo apresenta a estrutura da lignina de acordo com o tipo de madeira estudada. Como ilustração, as Figuras 4 e 5 apresentam os modelos estruturais das ligninas de abeto (coníferas) proposto por Adler e das ligninas de faia (folhosas) proposto por Nimz, respectivamente.

Figura 4- Modelo de lignina de abeto (coníferas), proposto por Adler em 1977 (Fengel e Wegener, 1984).

Figura 5- Modelo de lignina de faia (folhosas), proposto por Nimz em 1974 (Lin e Dence, 1992).

De acordo com os modelos de lignina apresentados nas Figuras 4 e 5 é possível observar que a lignina é uma macromolécula formada unidades repetitivas denominadas de unidades fenilpropânicas (ou unidades C₉), sendo estas unidades compostas por nove carbonos, conforme apresentado na Figura 6a. Diversos grupos funcionais podem estar ligados às unidades fenil-propânicas e a frequência desses grupos funcionais pode variar de acordo com a espécie de planta e também com o método de isolamento da lignina em estudo. Dentre estes, estão os grupos reativos presentes na lignina, que são diferentes tipos de éteres, grupos hidroxila (primários

ou secundários), carbonilas, ésteres e ligações etilênicas. Entretanto, dentre todos os grupos funcionais presentes na lignina, as ligações éter são as mais características e muitas delas são encontradas na cadeia lateral nas posições α e β e em diversas outras formas. Existem também sítios reativos presentes nos anéis aromáticos e nas cadeias alifáticas, conforme apresentado na Figura 6b (Fengel e Wegener, 1984).

Figura 6- **a-** Unidade fenil propânica da lignina; **b-** Sítios reativos da lignina (Lin e Dence, 1992).

1.3- Matérias-primas fibrosas

De origem vegetal, animal, mineral ou artificial, as matérias-primas fibrosas são amplamente utilizadas para diversos fins industriais. Para a fabricação de pasta celulósica, são utilizadas quase que exclusivamente fibras que provêm de origem vegetal, sendo utilizadas diferentes espécies para esse fim. Entretanto, para a o elevado consumo de um mesmo tipo de matéria-prima fibrosa de origem vegetal, diversos fatores devem ser considerados, tais como (D’Almeida, 1988):

- Ser disponível em grande quantidade o ano todo;
- Possibilitar uma exploração econômica;

- Ser facilmente renovável;
- Fornecer ao produto final as características desejadas.

Dependendo da aplicação a que se destina e das características desejadas para o produto final, a indústria papelreira utiliza fibras longas (variam em comprimento entre 2 a 5 mm) e fibras curtas (variam entre 0,5 a 1,5 mm), onde essas fibras são selecionadas levando-se em conta o tratamento a que foram submetidas durante o processo de polpação e de branqueamento. Adicionalmente, as polpas podem sofrer outros tratamentos para que sua alvura seja aumentada. Isto é conseguido por meio dos processos de branqueamento. A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades de pastas celulósicas, obtidas de madeiras por processo químico, comparando as polpas obtidas de fibras curtas (folhosas) e de fibras longas (coníferas).

Tabela 1- Exemplos de aplicações de polpas celulósicas obtidas de madeiras de fibras curta e longa em processo químico de polpação (D’Almeida, 1988).

Fibra	Pasta	Exemplo de aplicação
Longa	Química não-branqueada	Papel de embalagem
	Mecânica, termomecânica e quimtermomecânica	Papel de impressão: imprensa e jornal; e papel para fins sanitários
Curta	Química branqueada	Papel de impressão: acetinado de primeira e papel de escrever apergaminhado
	Semiquímica	Papel de embalagem: miolo para papelão ondulado

Para a aplicação industrial das polpas celulósicas na produção de papel, várias etapas devem ser cumpridas e vários ensaios devem ser realizados como parte de controle e como parâmetro de ajuste do processo de polpação. A seguir, serão descritas algumas destas etapas a que as polpas são destinadas antes da formação de folhas de papel.

1.4- Madeira de Eucalipto e de Pinheiro como matéria-prima para a obtenção de polpa celulósica

A escolha da madeira para a produção de celulose depende do processo a ser utilizado e das características do produto final desejado. As coníferas, por possuírem fibras longas, são muito utilizadas no processo kraft quando há a necessidade de celulose com alta resistência. Já as madeiras de folhosas, apesar de apresentarem fibras mais curtas, possuem menor teor de lignina e maior teor de holocelulose que as madeiras de coníferas, propriedades essas bastante vantajosas para a obtenção de polpas mais facilmente branqueáveis e com rendimentos mais elevados (Barrichelo e Foelkel, 1975). A Tabela 2 a seguir apresenta algumas das principais características de madeiras de coníferas e folhosas que se desenvolvem no Brasil.

Tabela 2- Características das madeiras de algumas espécies de coníferas e folhosas (Barrichelo e Foelkel, 1975).

Espécies		Comprimento da fibra (mm)	Teor de Holocelulose (%)	Teor de Lignina (%)
<i>Coníferas</i>	<i>Pinus elliottii</i>	3,1	68	30
	<i>Pinus taeda</i>	2,8	68	30
	<i>Pinus oocarpa</i>	3,0	69	29
	<i>Pinus caribaea</i>	3,5	69	29
	<i>Araucaria angustifolia</i>	5,0	69	29
<i>Folhosas</i>	<i>Eucalyptus</i> sp	1,0	73	25
	<i>Mimosa bracinga</i>	1,2	-	25
	<i>Acacia mollissima</i>	1,0	-	20

Embora em pequena escala, outras espécies também são utilizadas como matéria-prima para a produção de pasta celulósica (*Araucaria angustifolia* e *Gmelina arborea*), mas atualmente, no Brasil, essas espécies são pouco utilizadas, visto que o pinheiro (*Pinus* spp) e o eucalipto (*Eucalyptus* spp) são mais eficientes para essa finalidade, por possuírem rápido crescimento (três a quatro vezes mais que em seus países de origem), sendo por esse motivo, espécies escolhidas para reflorestamentos.

No entanto, oriundas de fibras curtas ou longas, as celuloses produzidas a partir de cada uma dessas fibras encontram no mercado, destinos certos e específicos. Por exemplo, enquanto a celulose fibra curta de eucalipto proporciona maior maciez aos papéis, a celulose fibra longa de pinus confere maior resistência aos mesmos.

1.4.1- Eucalipto – uma fibra especial

Durante muito tempo, as indústrias de celulose utilizaram apenas as madeiras de coníferas como matéria prima, deixando de lado as madeiras de folhosas.

Com o intuito de se obter matérias-primas vegetais mais baratas, a indústria papelreira encontrou nas espécies do gênero **Eucalyptus** a descoberta de que seria possível a obtenção de papel de boa qualidade a partir das espécies de folhosas. Além das características anatômicas dessas espécies, o fator econômico produziu um grande incentivo para o aumento da utilização das folhosas para a indústria de celulose. Quando as fibras de eucalipto surgiram no mercado, há mais de trinta anos atrás, os fabricantes de papel logo constataram que essa nova pasta de celulose era adequada para obtenção de produtos de qualidade para o mercado (Revista da Madeira, 2003).

Por abordar mais de 600 espécies (a maioria de origem australiana), o gênero *Eucalyptus* possibilita uma ampla gama de utilização para sua madeira. É um gênero de planta que se adapta nas mais variadas condições climáticas, entretanto, a quantidade e a distribuição de chuvas são dois fatores importantes no crescimento da árvore. A maior concentração de florestas plantadas está nas regiões sudeste e sul, mais especificamente no estado de São Paulo (Revista da Madeira, 2003).

Atualmente, o *Eucalyptus grandis* é considerado como uma das matérias-primas de maior importância para as fábricas produtoras de celulose, devido às suas características silviculturais favoráveis para plantios comerciais (alta produtividade em regiões subtropicais além de facilitar a obtenção de sementes puras) e seus excelentes resultados no processo de polpação (Wehr e Barrichelo, 1992).

- *Eucalyptus grandis*, a espécie de folhosas em estudo, origina árvores com altura variando entre 25 a 50 metros. É de grande desenvolvimento, apresenta tronco grosso, rápido crescimento e sua colheita pode ser realizada com 7 anos. Desenvolve-se melhor em regiões de clima tropical e temperado (D’Almeida, 1988).

1.4.2- *Pinus* – uma alternativa no Brasil

As espécies do gênero *Pinus* vêm sendo plantadas no Brasil desde há mais de um século, onde inicialmente, foram introduzidas espécies européias e dos Estados Unidos para fins ornamentais. Posteriormente, foram buscadas espécies para fins silviculturais, visando a produção de celulose, papel e madeira serrada, as quais se adaptaram muito bem às condições climáticas e dos solos do Brasil.

Atualmente, o pinus caracteriza-se como uma espécie já completamente adaptada às condições brasileiras possuindo um grande potencial para expansão. Com uma área total de 1,8 milhão de hectares, cada vez mais esta espécie tem sido estudada e a cada dia, inovações estão sendo introduzidas visando o seu melhor aproveitamento. As regiões com aptidão para plantios comerciais de pinus para a produção de madeira e subprodutos podem ser definidas com base nos fatores

bioclimáticos e fisiográficos limitantes ao desenvolvimento de cada espécie. Entre esses fatores estão a ocorrência de geadas severas, déficit hídrico, ocorrência de pragas, altitude e profundidade do lençol freático. A maior concentração de florestas plantadas está nas regiões sudeste e sul, compondo respectivamente 51% e 26%. Porém, como consumo consolidado para processamento mecânico, o gênero *Pinus* está concentrado em 57% na região sul do Brasil, especialmente nos estados do Paraná e Santa Catarina, onde quase todos os plantios de pinus são das espécies *Pinus taeda* e *Pinus elliottii* var. *elliottii*.

Os primeiros plantios de pinus foram iniciados ainda na década de 50, com a necessidade de suprir a indústria de papel e celulose que se estabeleceu no Brasil a partir de meados do século passado. Além de servir como matéria-prima para a produção de celulose, a madeira de pinus é utilizada na fabricação de móveis, chapas e placas, e vem sendo cortada com 20 a 25 anos, depois de passar por sucessivos desbastes. No final da década de 60, decorrente de um grande impulso na forma de incentivo fiscal (Política de Incentivos Fiscais ao Reflorestamento), o pinus se expandiu e passou a ser utilizado em todos os segmentos da indústria de base florestal, aliviando o consumo de madeiras nativas do norte do Brasil. A maturação dos reflorestamentos de pinus implantados principalmente nas décadas de 70 e 80 permitiu uma rápida ampliação da oferta desta madeira no país, alavancando a produção de celulose e papel, dentre outros produtos obtidos a partir desta espécie. Atualmente, o Brasil já colhe o dobro de madeira de reflorestamento do que de floresta nativa. Estima-se que essa área reflorestada totalize cerca de 1,8 milhão de hectares (O Papel, 2004; Revista da Madeira, 2002).

- *Pinus taeda*, a espécie de coníferas em estudo, apresenta maior crescimento e produtividade de madeira na região do planalto, no sul e sudeste, em solos bem drenados, mesmo em locais sujeitos à ocorrência de geadas, desde que não haja déficit hídrico (Revista da Madeira, 2002).

1.5- Fabricação de papel

As principais operações realizadas durante o processo de fabricação de papel, em uma planta integrada, estão representadas no diagrama de blocos apresentado na Figura 7 a seguir.

Figura 7- Esquema simplificado das operações realizadas para a fabricação de papel.

Este é um esquema bastante simplificado e dependendo do fim a que se destina, são necessárias outras etapas como refino e/ou branqueamento para a obtenção do papel. Por outro lado, pode haver etapas de depuração ou purificação antes e/ou após o cozimento. Ainda, na etapa “processo de obtenção de polpa”

existem geralmente, dependendo do tipo de cozimento, várias operações de impregnação, cozimento, lavagem e remoção de água.

O armazenamento da matéria-prima é de fundamental importância, uma vez que esta é coletada em breves períodos de tempo para ser processada posteriormente. De todos os fatores que podem influenciar no armazenamento, o mais importante é a umidade residual, que pode levar ao deterioramento da matéria-prima devido ao crescimento de fungos e outros microorganismos e por isso, o conteúdo de umidade deve estar abaixo de um nível tal que se consiga minimizar o desenvolvimento desses microorganismos mencionados.

A seguir, algumas etapas das operações mostradas na Figura 7 serão brevemente comentadas.

1.5.1- Picagem dos cavacos

Para a obtenção da polpa de celulose, é necessária a separação das fibras da madeira ou do material fibroso empregado durante o processo de polpação. Quando a madeira é utilizada para esse fim, esta deve ser cortada em dimensões apropriadas, em forma de toras (polpação mecânica) ou de cavacos (polpação química e termomecânica) antes da operação de polpação. O processo de picagem tem como objetivo a redução das toras a fragmentos (cavacos), cujos tamanhos facilitem a penetração do licor de cozimento em seu interior.

Dependendo da finalidade a que se destina, a madeira pode ser estocada tanto na forma de toras quanto na forma de cavacos. Quando a madeira é estocada em forma de toras, essa estocagem pode ser feita em uma única pilha ou em várias

pilhas (em fileiras espaçadas umas das outras), entretanto, quando a madeira é estocada em forma de cavacos, esses ficam armazenados em forma de silos ou em pilhas ao ar livre (D’Almeida, 1988).

A estocagem da madeira em forma de cavacos tem as seguintes vantagens com relação a estocagem em forma de toras (D’Almeida, 1988):

- Maior facilidade no manuseio do material;
- Redução de mão-de-obra no pátio de estocagem;
- Disponibilidade de cavacos, independente do funcionamento de equipamentos como descascador, picador, etc.
- Alteração qualitativa e quantitativa de certos extrativos, cujo efeito é benéfico em alguns aspectos e indesejável em outros.

Entretanto, quando há a manipulação incorreta da pilha de cavacos, podem surgir alguns problemas como (D’Almeida, 1988):

- Aumento de temperatura no interior da pilha;
- Decomposição parcial com subsequente perda de substância;
- Coloração de madeira, que pode causar uma redução de grau de alvura da pasta ou exigir um maior consumo de reagente no seu branqueamento;
- Aumento no teor de finos, criando problemas para os digestores contínuos e áreas vizinhas à pilha;
- Redução da densidade aparente dos cavacos;
- Aumento de consumo de reagentes no cozimento;
- Perdas em rendimento e em propriedades físicas da pasta resultante;
- Perda de resinas valiosas (“tall-oil” e terebintina para coníferas).

Os problemas acima relacionados são causados por um desencadeamento de reações biológicas, microbiológicas e químicas durante a estocagem desses cavacos, sendo a intensidade dessas reações dependentes do tipo e da idade da madeira estocada, das condições climáticas e das dimensões e da forma da pilha. Há também prejuízo no rendimento do processo de polpação, o qual sofre diminuição considerável, principalmente quando a estocagem é prolongada (superior a 8 semanas), sendo esse decréscimo, consequência do ataque microbiológico aos polissacarídeos presentes na madeira (Biermann, 1993).

Os fatores que mais influenciam na qualidade da picagem dos cavacos são:

- Direção e velocidade da tora que adentra no picador;
- Ângulos de corte das facas;
- Velocidade de corte (alta velocidade - produção alta e grande quantidade de finos);
- Troca constante das facas.

Após o processo de picagem, os cavacos são classificados (peneirados) com o objetivo de separar os cavacos superdimensionados (“oversizes”) e os cavacos muito finos (denominados “finos” e “palitos”) do material aceito. O material superdimensionado é reaproveitado (repicado) e os finos, ou são queimados na caldeira ou processados separadamente.

1.5.2- Importância das dimensões dos cavacos na etapa de impregnação

A qualidade dos cavacos produzidos nos picadores é de extrema importância para a sequência do processo de polpação, existindo várias combinações de

equipamentos, particularmente no uso de picadores e nas operações de peneiramento, que resultam em cavacos de alta qualidade com perda mínima de madeira. As especificações de qualidade que os cavacos devem reunir dependem do resultado das combinações dos requisitos do processo, do equipamento e do produto. Dentre os aspectos afetados pela qualidade dos cavacos na produção de polpa, destacam-se: (Oliveira e Santoro, 1999)

- Enchimento e compactação do digestor,
- Tempo de cozimento,
- Rendimento da polpação,
- Quantidade de nós e rejeitos da depuração,
- Energia consumida pelo repicador,
- Circuito de recuperação,
- Qualidade da polpa,
- Custos operacionais.

Os cavacos provenientes dos picadores apresentam variedades em tamanhos e espessuras, sendo a etapa de peneiramento, instalada logo após os picadores, responsável pela efetiva classificação dos cavacos, com a conseqüente remoção de materiais que estejam fora das especificações. Conforme comentado, os “finos” e os “palitos” (pequenos fragmentos), são aproveitados para a geração de energia, pois geram um alto consumo de produtos químicos, baixo rendimento de cozimento e operação instável ao digestor, sendo então considerados como material perdido. Já os “overthicks” e “oversizes” (cavacos superdimensionados), podem ser recuperados (repicados) para inclusão no fluxo de cavacos aceitos. Os cavacos muito compridos podem causar bloqueios nos sistemas de transporte, aumentando a porcentagem de rejeitos no cozimento. Durante o processo de fabricação, os cavacos muito grandes

saem do digestor sem o grau de cozimento necessário, enquanto que os cavacos muito pequenos apresentam um cozimento excessivo, portanto, quanto menor a faixa de variação da espessura dos cavacos, menor será a proporção de cavacos muito ou pouco cozidos, daí a necessidade de um peneiramento adequado (Oliveira e Santoro, 1999; Biermann, 1993).

Em resumo, dentre os principais parâmetros que definem a qualidade dos cavacos pode-se citar: (Oliveira e Santoro, 1999)

- Comprimento dos cavacos: cavacos uniformes com valor médio usualmente entre 20 e 25 mm.
- Espessura dos cavacos: mínima quantidade de cavacos com menos de 2mm, ou com mais de 8mm; valor usual entre 4 e 6 mm.
- Largura: entre 14 e 17 mm.

1.5.3- Processos de Polpação

Para que haja a separação das fibras em um processo de polpação, é necessária a dissolução da lamela média, a qual possui uma elevada concentração de lignina, uma vez que a união das fibras ocorre nesta região. Para o sucesso desta separação, todas as fibras devem receber o mesmo tratamento químico e térmico, o que somente ocorrerá, se houver o transporte dos reagentes químicos até o interior dos cavacos.

A remoção da lignina só é possível por meio da fragmentação desta macromolécula, ou seja, envolve necessariamente etapas de ruptura de ligações químicas com conseqüente diminuição da massa molecular, sendo que os reagentes utilizados nos processos de polpação atacam tanto a lignina quanto os polissacarídeos presentes.

Uma das maneiras de se classificar os diversos processos de polpação é utilizando o rendimento de polpa obtido, sendo que esse rendimento diminui principalmente pela remoção de lignina e de polioses. É possível a obtenção de polpa mesmo sem que haja a remoção significativa da lignina, como observado nos processos mecânicos de polpação, onde a separação das fibras da madeira é provocada pela ação de forças de cisalhamento, proporcionando um elevado rendimento de polpa. A Tabela 3 apresenta o rendimento de polpa obtido em diferentes processos.

Tabela 3- Classificação dos processos de polpação com base no rendimento de polpa (D’Almeida, 1988).

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

O rendimento observado nos processos de polpação é expresso em termos de massa residual relativa à massa inicial de matéria-prima. Dentre os componentes macromoleculares, os mais facilmente dissolvidos são a lignina e as polioses. Nesse sentido, os dados apresentados na Tabela 3 indicam uma remoção preferencial de ligninas e polioses à medida que são obtidos menores rendimentos.

No processo químico de polpação, o principal objetivo é a remoção da lignina, sendo este, portanto, o que leva aos maiores teores de celulose nas polpas obtidas. Os rendimentos desejáveis são aqueles obtidos em torno de 50% da massa inicial da madeira em base seca. Esses valores de rendimento estão normalmente associados à presença dos elevados teores de celulose na polpa.

Para os processos químicos de polpação, inicialmente, há uma etapa de impregnação, a qual é um pré-requisito indispensável para a eficiência do processo (Sjöström, 1981). A impregnação é realizada por meio da penetração e da difusão do licor empregado. A penetração está relacionada com a movimentação, por capilaridade, do licor através das cavidades existentes na madeira, onde a velocidade de penetração depende do tamanho dessas cavidades e é influenciada pela distribuição da porosidade da madeira e pela pressão capilar. Já a difusão envolve o transporte dos agentes de deslignificação (os quais estão dissolvidos no licor), para o interior dos cavacos saturados. A difusão é influenciada apenas pela área da seção transversal dos poros acessíveis. A velocidade de penetração é relativamente alta enquanto que a difusão depende da concentração dos reagentes dissolvidos no licor, ocorrendo mais lentamente.^(*)

Dentre os processos químicos de polpação, os mais importantes são o kraft, o sulfito e o soda. Nestes processos, a lignina reage com compostos químicos que levam à sua despolimerização. Os fragmentos de menor massa molar produzidos podem, então ser dissolvidos e eliminados juntamente com o licor de cozimento. O processo deve evitar ao máximo o ataque aos polissacarídeos para que não ocorra a despolimerização da celulose e elevadas perdas de polioses, o que poderia levar a variações indesejáveis nas propriedades físico-mecânicas da polpa, e conseqüentemente, à produção de um papel de baixa qualidade. Nos processos de

* STAMM, A. J. **Wood and Cellulose Science**. Ronald Press Company. New York, 1964. **apud** BALOGH, D. T. Efeito de variáveis do processo na deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis*. São Carlos, 1993. 110p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

polpação química, a deslignificação ocorre em meio ácido, alcalino ou neutro, onde a madeira é submetida a elevadas temperaturas e pressões.

1.6- Polpação Kraft

O processo kraft (“forte” em alemão) também conhecido como processo sulfato, consiste no cozimento dos cavacos de madeira em solução alcalina onde os agentes de cozimento são o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio. A água é utilizada como solvente e os fragmentos de lignina produzidos podem sofrer ionização de suas hidroxilas fenólicas, devido à presença de base forte. Neste processo, os íons hidroxila e hidrogenossulfeto são responsáveis pela clivagem da protolignina, principalmente via deslocamento nucleofílico de ligações éter (Fengel e Wegener, 1984). As condições operacionais do processo kraft envolvem elevadas concentrações de reagentes e exigem temperaturas e pressões da ordem de 120 psi (~ 8 bar).

A presença de sulfeto no licor de cozimento oferece algumas vantagens, como maior rapidez na deslignificação e menor tempo de exposição da madeira à solução alcalina, permitindo a produção de polpas mais resistentes, em função da menor degradação de celulose e polioses. Uma outra grande vantagem deste processo é que ele pode ser empregado com sucesso a diferentes espécies de madeira (D’Almeida, 1988).

Entretanto, a polpação kraft apresenta como inconvenientes o alto custo de investimento inicial da planta industrial e a necessidade de uso de elevada carga de reagentes na etapa de branqueamento, já que produz polpas com baixa alvura. Uma

outra desvantagem deste processo é a produção de gases de odores desagradáveis, devido à presença de compostos de enxofre (Fengel e Wegener, 1984; Tsoumis, 1991).

Na polpação kraft, a difusão do licor é praticamente a mesma nas três direções dos cavacos, ou seja, longitudinal (comprimento), radial (espessura) e tangencial (largura), sendo portanto, a direção através da qual a maior quantidade de reagentes é transportada para o interior dos cavacos é a de menor distância, ou seja, a espessura (Hartler e Stade, 1979).

A influência da espessura dos cavacos sobre a qualidade da celulose kraft foi estudada por Andrade (Andrade, 1978). Foi recomendado por esse autor, trabalhar com cavacos com espessura situada na faixa de 4 a 6 mm, sendo, porém, admissíveis pequenas quantidades de cavacos com espessuras situadas entre 2 e 4 mm e entre 6 e 8 mm. Dentre os tratamentos utilizados, os cavacos com espessura menor que 2 mm foram contra-indicados, por produzirem celulose com menor viscosidade, menores resistências e por consumirem álcali em reações de degradação, enquanto ainda há o cozimento dos cavacos mais espessos. Entretanto, os cavacos com espessura maior que 8 mm necessitam de um tempo mais longo de cozimento, levando a prejuízos no rendimento, viscosidade e qualidade da celulose, evidenciando o inadequado tratamento destes cavacos mais espessos no processo kraft.

Wehr e Barrichelo (Wehr e Barrichelo, 1992) estudaram quatro tipos de madeira de *Eucalyptus grandis* provenientes de plantios diferentes, apresentando ampla variação na densidade básica e submetidos a cozimentos kraft. Os cavacos foram divididos em 5 classes de espessura com as seguintes dimensões: $\leq 1,95\text{mm}$; entre 2,00 e 3,95mm; entre 4,00 e 5,95mm; entre 6,00 e 7,95mm e $\geq 8,00\text{mm}$. Para cada classe, foram utilizados estudos referentes à densidade básica, análises químicas

da madeira e condições de cozimento experimentais. Foi concluído que, independente do tipo de madeira estudada, os cavacos entre 2,0 e 6,0mm de espessura foram os que apresentaram os melhores resultados.

Miranda e Barrichelo (Miranda e Barrichelo, 1990) também estudaram a influência do tamanho dos cavacos de madeira de *Eucalyptus citriodora* para verificar o rendimento e a qualidade da celulose kraft oriunda desta espécie, comparada como espécie referência a madeira de *Eucalyptus saligna*. Essas espécies foram analisadas quanto à densidade básica da madeira e casca, análises microscópicas das fibras e análises químicas (extrativos totais, lignina e holocelulose) e as respectivas polpas, analisadas quanto aos rendimentos bruto e depurado, teor de rejeitos, número kappa e viscosidade. Os melhores resultados foram observados para a madeira de *Eucalyptus citriodora* quando foram utilizados cavacos com 2 mm de espessura. Os valores de rendimento depurado, teor de rejeitos, número kappa e viscosidade foram comparáveis aos obtidos com cavacos de 4 mm de espessura de *Eucalyptus saligna*, mostrando a importância da espessura dos cavacos no processo de polpação e tornando possível o uso da espécie *Eucalyptus citriodora* (praticamente descartada pela indústria papeleira) para a produção de celulose, desde que haja redução na dimensão dos cavacos.

1.7- Polpação Organossolve

Nos processos organossolve, os solventes orgânicos (geralmente associados com a água) são utilizados em quantidades que variam desde 10% até 50%, promovendo a solubilização dos fragmentos da lignina, uma vez que esses solventes possuem capacidade de solubilizar moléculas orgânicas de baixa polaridade como a

lignina. O rompimento das ligações da protolignina ocorre por meio de reações de hidrólise, ocorrendo também, em alguns casos, reações de solvólise. Neste processo, é comum a utilização de catalisadores, geralmente ácidos inorgânicos, que promovem a ativação de centros reativos da protolignina, compensando a utilização de nucleófilos fracos (água e/ou solvente orgânico). A polpação organossolve é considerada um processo não convencional que pode ser conduzida com uma grande variedade de solventes, tais como, acetona, ácido acético, etanol, metanol, etc. O uso de solventes de menor custo é uma alternativa bastante viável para a utilização desses processos.

Neste processo, o solvente exerce a função tanto de solubilizar os fragmentos de lignina produzidos, como de promover a impregnação dos tecidos vegetais, permitindo o transporte dos reagentes até o centro reativo da protolignina e removendo os fragmentos formados no interior dos tecidos para a solução. Neste caso, tanto a água como o solvente orgânico participam da impregnação dos tecidos e a deslignificação pode ocorrer tanto em condições mais brandas que variam desde a temperatura de refluxo à pressão atmosférica até a temperaturas mais elevadas quando são utilizados sistemas pressurizados (Curvelo e col., 1994).

Os parâmetros mais importantes do processo organossolve são a temperatura, o tempo de reação, o catalisador e a mistura solvente empregada, sendo a combinação dessas variáveis, responsável pelas diferentes características na obtenção da celulose, polioses e lignina, e pelos diferentes valores no rendimento. Dentre esses parâmetros, a mistura solvente é a principal variável do processo organossolve, permitindo a obtenção de uma boa seletividade. Em função disto, o parâmetro de solubilidade da mistura solvente é o melhor guia para a escolha das condições que levem a melhores rendimentos de processo (Balogh e col., 1992).

Nos processos organossolve básicos, os agentes que proporcionam a deslignificação são geralmente o hidróxido de sódio ou o sulfito de sódio, mas já foram empregados também amônia, hexametilenotetramina e sulfeto de amônio, onde estes, agem no sentido de promover um aumento na velocidade de deslignificação, e o solvente orgânico apenas de promover a dissolução da lignina. Como exemplos dos processos básicos, podem ser citados os processos Organocell (hidróxido de sódio/metanol/água) e ASAM (alcalino/sulfito/antraquinona/metanol) (Curvelo, 1992). Assim como nos processos convencionais, nos processos básicos existe a necessidade de recuperação tanto os reagentes inorgânicos quanto o solvente orgânico utilizado (Paszner e Cho, 1989).

Nos processos onde se utilizam catalisadores ácidos já foram empregados diversos reagentes, tais como: ácido clorídrico, ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, ácido oxálico, ácido salicílico, cloreto de alumínio, trifluoreto de boro, cloreto de magnésio e o próprio ácido acético liberado pela madeira (auto catalisado) (Paszner e Cho, 1989; Aziz e Sarkanen, 1989). Nesses processos, os solventes mais utilizados, puros ou em misturas com água, são os álcoois de baixo ponto de ebulição (etanol e metanol), dioxano, acetato de etila, ácido acético, ácido fórmico e fenol. Nestes casos, a recuperação desses solventes, geralmente é realizada por destilação simples (Balogh, 1993). A seguir, será dada uma maior ênfase ao processo organossolve ácido, uma vez que o presente trabalho apresenta resultados referentes ao processo organossolve convencional e à técnica de extração com fluido supercrítico conciliada ao processo organossolve (ambos realizados em meio ácido).

No processo ácido, os reagentes orgânicos estão associados a catalisadores ácidos e a água atua como agente nucleofílico na deslignificação. A dissolução da lignina é causada por clivagens (catalisadas por ácido) de ligações éter do tipo α -O-4

e β -O-4 presentes nesta macromolécula, embora a hidrólise das ligações α -O-4 seja a etapa determinante do processo. As Figuras 8 e 9 apresentam a clivagem dessas ligações éter, as quais são as principais responsáveis pela ruptura da macromolécula de lignina durante a polpação organossolve (McDonough, 1993).

Figura 8- Solvólise da ligação α -O-4 (Sarkanen, 1990).

Figura 9- Exemplo de degradação de ligações β -O-4 em processos organossolve (McDonough, 1993).

De acordo com o mecanismo de solvólise da ligação α -O-4 apresentado na Figura 8, é possível perceber a presença de um carbocátion intermediário, que pode reagir com o solvente (como exemplo um álcool), formando um éter benzílico, ou até mesmo, reagir com a água, formando um álcool benzílico. As reações de solvólise na madeira ocorrem pela ação da água combinada com temperaturas elevadas, proporcionando a manutenção de componentes ácidos na solução que catalisam o processo de degradação (Sarkanen, 1990).

Entretanto, quando empregadas soluções fortemente ácidas para a degradação da lignina, existe uma reação secundária que compete com as reações de solvólise,

denominadas reações de condensação, as quais ocorrem entre carbocátions e anéis aromáticos. A Figura 10 a seguir apresenta um exemplo de reação de condensação.

Figura 10- Exemplo de reação de condensação (Sarkanen, 1990).

Algumas vantagens do processo organossolve são: baixo investimento necessário à implantação de uma planta industrial, a viabilidade econômica para a implantação de indústrias de médio porte, facilidade de recuperação das polioses e ligninas extraídas, ausência de problemas relacionados à poluição ambiental (emissões de compostos voláteis de enxofre na atmosfera) e a facilidade de adequação de etapas de branqueamento com a utilização de reagentes não clorados (Curvelo, 1992).

Entretanto, alguns fatores limitam o uso dos processos organossolve em nível industrial. A lavagem da polpa é um deles. Enquanto nos processos convencionais a polpa é lavada com água, no processo organossolve, o uso direto da lavagem com água é inviável, uma vez que pode ocorrer precipitação da lignina dissolvida sobre as fibras (Aziz e Sarkanen, 1989). Outro problema é a limitação para o uso de madeiras de coníferas. Dentre as pesquisas realizadas com polpações organossolve, foi relatado desde o princípio, que em geral, as madeiras de folhosas deslignificam mais fácil e seletivamente que as madeiras de coníferas. Isto pode ser explicado porque as madeiras de coníferas possuem maiores teores de lignina e pela grande tendência

dessa lignina sofrer reações de condensação intermoleculares, enquanto as madeiras de folhosas possuem altos teores de ligações α -éter que são facilmente hidrolisáveis (McDonough, 1993).

1.8- Extração com fluido supercrítico

1.8.1- Fluido supercrítico

Um fluido supercrítico pode ser definido como um gás “muito denso” ou a forma da substância na qual os estados líquido e gasoso são indistinguíveis (Radosz, 1987).

O ponto crítico de um fluido é caracterizado pelo término da coexistência de suas fases no estado líquido e vapor, sendo definido por uma temperatura crítica (T_c) e uma pressão crítica (P_c), acima das quais a substância não se comporta como um gás ou como um líquido, mas possui propriedades de ambos (Savage e col., 1995). O diagrama de fases mostrado na Figura 11 permite uma melhor visualização da região supercrítica de uma substância.

Figura 11- Diagrama de fases pressão x temperatura para o dióxido de carbono.

Analisando a Figura 11 é possível concluir que existem regiões de temperaturas e pressões onde a substância ocorre como uma fase simples (sólida, líquida ou gasosa). Tais regiões são separadas por curvas indicando a coexistência de duas fases (sólido – gás, sólido – líquido e líquido - gás). As três curvas interceptam o chamado ponto triplo, onde os estados sólido, líquido e gasoso coexistem em equilíbrio.

Mudanças de fase envolvem trocas de energia. Assim, na ausência de influências externas, duas fases podem coexistir indefinidamente para uma temperatura de transição, para cada pressão (constante). O aumento da temperatura exigirá que a pressão tenha que ser também aumentada para que as fases líquido e vapor coexistam, sob a curva da pressão de vapor. O aumento da pressão de vapor leva ao decréscimo na diferença entre a densidade das fases líquida e gasosa. Para uma dada pressão e temperatura, na qual as densidades do líquido e do gás sejam idênticas, as duas fases serão indistinguíveis. Tem-se então um gás denso denominado de fluido supercrítico. A região de pressões e temperaturas maiores que T_c e P_c , em um diagrama $P \times T$, é chamada de região supercrítica e nela o fluido possui características e propriedades bastante diferentes daquelas existentes a pressões e temperaturas menores que às do ponto crítico. Essas propriedades físico-químicas do fluido supercrítico são intermediárias àquelas dos gases ou dos líquidos, muitas vezes se aproximando às melhores características de cada um, como o alto poder de solvatação de um líquido e a baixa viscosidade de um gás. A Tabela 4 lista os parâmetros supercríticos de algumas substâncias. As linhas em vermelho destacam as substâncias utilizadas neste trabalho.

Tabela 4- Parâmetros supercríticos de algumas substâncias (Kiran e Brennecke, 1993).

FLUIDO	TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO (atm)
Ácido acético	57,9	319,6
Acetona	235,5	47,0
Acetonitrila	275,0	47,0
Água	374,2	217,6
Amônia	132,5	111,3
Benzeno	289,0	48,3
Butanol	290,0	43,6
Cicloexano	280,3	40,2
Dioxano	314,0	52,0
Diclorometano	237,0	60,0
Dióxido de carbono	31,1	72,8
Etano	32,3	48,2
Etanol	240,7	60,6
Etileno	9,3	49,7
Hexano	234,2	29,9
Isopropanol	235,2	47,0
Metanol	239,4	79,8
p-Xileno	343,1	34,7
Pentano	196,6	33,3
Pentanol	315,0	38,6
Propano	96,7	41,9
Propanol	263,6	51,0
Propileno	91,9	45,6
Tolueno	318,6	40,6
Xenônio	16,6	58,4

1.8.2- Propriedades de um Fluido Supercrítico

Quando um composto é confinado em um espaço determinado, a fase líquida e o seu vapor coexistem em equilíbrio. Aquecendo-se o sistema, as propriedades intensivas convergem no ponto crítico até serem idênticas (exemplo: densidade, viscosidade, condutividade térmica e outros). O ponto crítico marca a temperatura mais alta de coexistência de duas fases. Novo aquecimento resultará numa fase supercrítica.

A densidade dos fluidos supercríticos depende da temperatura e da pressão na qual ela é considerada, embora sempre esteja perto dos valores típicos para líquidos.

O poder de solvatação de um fluido supercrítico está diretamente relacionado à sua densidade. Assim, a densidade de um fluido supercrítico é tipicamente de 100 a 1000 vezes maior do que a do mesmo gás em condições ambiente. Como consequência, há um aumento das interações moleculares devido a redução das distâncias intermoleculares. Nestas condições, o coeficiente de difusão do fluido supercrítico é substancialmente maior que o dos líquidos e a transferência de massa é usualmente mais favorável. A difusividade aumenta com o aumento da temperatura, sendo estas mudanças mais pronunciadas na região próxima do ponto crítico.

A Tabela 5 apresenta a comparação de algumas propriedades do CO₂ no estado supercrítico com a de gases e líquidos comuns.

Tabela 5- Comparação das propriedades do dióxido de carbono supercrítico e de gases e líquidos comuns (Castro e col., 1994).

	Densidade (g/mL)	Viscosidade (g/cm.s)	Coeficiente de difusão (cm ² /s)
Gases (Temp. ambiente)	$6.10^{-4} - 2.10^{-3}$	$10^{-4} - 3.10^{-3}$	0,1 – 0,4
CO ₂ supercrítico	0,2 – 0,5	$10^{-4} - 3.10^{-4}$	7.10^{-4}
Líquidos (Temp. ambiente)	0,6 – 1,6	$2.10^{-3} - 3.10^{-2}$	$2.10^{-6} - 2.10^{-5}$

A viscosidade de um fluido (gás, líquido ou supercrítico) é dependente da temperatura. A pressão afeta pouco a viscosidade dos líquidos, porém é muito importante para a viscosidade dos fluidos supercríticos. Considerando o CO₂ no estado supercrítico, observa-se que o aumento da pressão à temperatura constante resulta no aumento da viscosidade e diminuição da difusividade. Conforme a Tabela 5, os valores de viscosidade dos fluidos supercríticos ficam entre aqueles dos líquidos e dos gases, o que os dota de propriedades hidrodinâmicas mais favoráveis que a dos líquidos.

A alta difusividade e a baixa viscosidade dos fluidos supercríticos são bastante significantes e conduzem à maior transferência de massa e melhores

resultados em processos de extração, quando comparado com o uso de solventes líquidos.

1.8.3- Modos de SFE

Genericamente, os modos de extração com fluidos supercríticos podem ser classificados em modo estático e modo dinâmico (Castro e col., 1994).

Quando a matriz (amostra) e o solvente estão dentro da cela de extração desde o início do processo e a quantidade de fluido supercrítico que interage com a matriz é fixa, o modo de extração é denominado como estático. O modo dinâmico por sua vez é caracterizado quando o fluido supercrítico percola continuamente através da matriz (contida na cela de extração) e os produtos são imediatamente coletados em um recipiente adequado.

O modo estático assegura um contato prolongado entre o solvente (fluido) e a matriz o que permite uma melhor difusão do fluido nos interstícios da matriz, enquanto no modo dinâmico a saturação do fluido é evitada, proporcionando assim, uma melhor recuperação e extrações em menor espaço de tempo. Entretanto, no modo estático, a extração pode não ser exaustiva se quantidades insuficientes de solvente forem empregadas, e no modo dinâmico, pode haver co-extração de substâncias (Camel, 1993; King, 1989).

1.9- Processo organossolve associado ao emprego de CO₂ como fluido supercrítico

A produção de derivados de madeira ou de matérias primas vegetais em geral, exige cada vez mais o desenvolvimento de novos processos visando as etapas de

separação dos seus componentes. A indústria de papel e celulose tem um interesse particular nestes processos, uma vez que durante as etapas de separação dos componentes da madeira (lignina, celulose, políoses e extrativos) utilizando tratamentos químicos e/ou físicos, alterações químicas devem ser efetuadas procurando preservar a estrutura fibrilar dos tecidos vegetais para a obtenção de polpas celulósicas. A aplicação de condições supercríticas e, mesmo subcríticas em processos de deslignificação podem trazer benefícios tanto econômicos quanto ambientais quando comparado aos processos convencionais de polpação (Kiran e Balkan, 1994).

A utilização de fluidos supercríticos para a reação e posterior extração de lignina, considera inicialmente o elevado poder de difusão dos fluidos nos materiais lignocelulósicos. O uso de CO₂ em condições supercríticas promove alterações nas propriedades mecânicas da madeira, assim como nas propriedades químicas das substâncias que a compõe. Ocorre maior grau de dissolução dos extrativos (resinas e ácidos graxos) os quais obstruem as comunicações entre as células vegetais, favorecendo portanto uma maior movimentação do fluido e dos solutos através dos tecidos vegetais (Smith *et al*, 1993). Estudos realizados empregando diversas substâncias no tratamento de madeiras reportam que a impregnação é mais eficiente quando estas substâncias encontram-se nas condições supercríticas do que quando empregadas soluções líquidas (Acda et al., 1997; Kiran, 1995). Outros pesquisadores (Sahle-Demessie et al., 1998) realizaram estudos empregando blocos de madeira e mostraram ser possível atingir altos graus de impregnação em poucos minutos quando empregadas condições sub ou supercríticas.

Entretanto, por ser um solvente muito pouco polar, o dióxido de carbono em condições supercríticas (quando empregado isoladamente) possui algumas limitações

que o impedem de reagir com a lignina (proporcionando a quebra de ligações químicas entre as unidades fenilpropânicas da lignina, entre a lignina e os demais componentes da madeira e entre os próprios componentes da madeira) e de solubilizar os produtos polares gerados pela reação dessa macromolécula com reagentes eventualmente empregados no processo. O uso do CO₂ isoladamente proporciona apenas uma pequena perda de massa relativa à remoção de extrativos e água presentes na madeira, (Pasquini, 2004; Pimenta, 2002; Ferreira, 2001; Li e Kiran, 1998; Fremont, 1981; McDonald *et al*, 1983). Essas limitações podem ser minimizadas ou até mesmo sanadas com a adição de modificadores reativos, que proporcionem a melhora na capacidade solvente da mistura. A utilização dos processos organossolve com alterações que podem levar a rendimentos melhores, independentes da matéria-prima empregada, consiste na alteração das condições do meio reacional com a utilização de pressão suficiente para que as principais reações de deslignificação ocorram em condições sub ou supercríticas. Alterações desse tipo mostram-se vantajosas quando introduzidas em diversos processos de extração de moléculas biológicas, quer preservando a estrutura da molécula a ser extraída (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*) ou mesmo otimizando a reação em meio a um fluido supercrítico (SFR – *Supercritical Fluid Reaction*).

Estudos da extração de lignina de cavacos de *Eucalyptus urograndis* (híbrido de *Eucalyptus urophylla* com *Eucalyptus grandis*) empregando diferentes composições de co-solvente dioxano/água na presença de CO₂ foram também reportados por Ferreira (Ferreira, 2001), onde foram obtidos teores de lignina residual similares aos obtidos no processo kraft. Experimentos realizados no intervalo de temperatura de 170 a 190°C e fluxo da mistura solvente em 2,5mL/min. permitiram concluir que o efeito da variação da pressão é pouco importante, embora

a presença de CO₂ tenha sido de fundamental importância. Comparando as condições empregadas por este autor com as anteriormente publicadas, foi possível concluir que os melhores resultados (dentro das condições estudadas) foram alcançados com a utilização de misturas com a presença de água. Para os experimentos realizados com o emprego de etanol/água como co-solvente, também em modo dinâmico, foram obtidos resultados semelhantes àqueles reportados com o uso de dioxano-água. Para o modo estático, as misturas etanol/água (1:1/v:v) com a relação volume de co-solvente/massa de madeira em 5mL/g (mesma empregada industrialmente) levaram a extensões de deslignificação de 97,6% mostrando que os melhores resultados são obtidos quando empregadas pressões mais elevadas na presença de CO₂.

Estudos de deslignificação de cavacos de madeira de *Pinus taeda* empregando diferentes álcoois em misturas com água e CO₂ em modo estático foram realizados por Pimenta (Pimenta, 2002). Quando empregados etanol/água/CO₂ na mistura solvente, em um estudo da variação da composição de etanol na mistura co-solvente (30 a 100%), a 190°C, 160bar e 60 minutos, o melhor resultado obtido foi o que apresentou a extensão de deslignificação de 94,6% com rendimento de 40%, empregando-se 50% de etanol.

Os dois estudos citados anteriormente (Ferreira, 2001; Pimenta, 2002) comprovam que a presença de água como agente nucleófilo é de fundamental importância para o sucesso da deslignificação, conciliada com o etanol, para solubilizar a lignina fragmentada.

Em um estudo realizado por Pimenta (Pimenta, 2002) onde foram empregados planejamentos fatoriais utilizando metanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em associação com água e CO₂, foram variadas pressão, temperatura e a porcentagem de álcool na mistura co-solvente. Foi observado que independente da

pressão empregada, as condições 190°C e 45% de álcool na mistura co-solvente foram as mais eficientes em promover a remoção da lignina e polioses nas polpas. As melhores polpas foram obtidas quando empregado 1-propanol mas apesar dos rendimentos satisfatórios e elevadas extensões de deslignificação, foi observado que o meio reacional provocou danos às polpas levando a elevada remoção da fração de polioses.

Em um trabalho de polpação de bagaço de cana-de-açúcar empregando diferentes solventes em associação com água e dióxido de carbono (Pasquini, 2004), foi estudada a influência das variáveis do sistema (temperatura, pressão, composição da mistura co-solvente e tempo) sobre as propriedades finais das polpas obtidas. Os solventes orgânicos empregados foram metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-propanol, 2-butanol, iso-butanol, terc-butanol, acetona e 1,4-dioxano. Foi realizado um tratamento estatístico para avaliar a eficiência dos solventes estudados e a viabilidade do emprego das polpas obtidas na produção de papel. Conforme observado no trabalhos citados anteriormente, a presença de água foi decisiva para a produção da hidrólise da lignina e os menores teores de lignina residual foram alcançados quando empregadas misturas 1-propanol/água e 1-butanol/água, a elevadas pressões (230bar), menores temperaturas (150°C), tempo de reação de 45 minutos e menores porcentagens de álcool na mistura co-solvente igual a 60%. Apesar do meio reacional ter provocado elevadas reações de hidrólise dos polissacarídeos prejudicando em alguma extensão a qualidade final da polpa.

Quando a técnica SFE é empregada, a forma e as dimensões da matriz a ser extraída são de menor importância, uma vez que as características apresentadas pelo fluido em condições de elevada pressão e temperatura são independentes da geometria da amostra. Sendo assim, as características do processo organossolve

conciliadas com as características da SFE podem também evitar algumas etapas dos processos convencionais de polpação (etapas de picagem e peneiramento poderiam ser minimizadas em importância), sem que haja prejuízo na qualidade da polpa. A alta difusibilidade e elevado poder de solvatação do CO₂ conciliados com o processo organossolve provocam também um aumento na difusibilidade sem perder a reatividade e o poder de solvatação da mistura, levando a uma extração eficiente, com a possibilidade do emprego de amostras de maiores dimensões.

1.10- Emprego de NH₃ como fluido supercrítico

Por ser um fluido polar (com características nucleofílicas), a amônia em condições supercríticas pode proporcionar maior reatividade frente à lignina, e neste caso, os modificadores (inertes) devem atuar na melhoria da capacidade solvente do sistema frente às substâncias polares. A utilização de amônia e metilamina (quando empregadas isoladamente) apresentaram resultados significativamente melhores que as extrações realizadas com dióxido de carbono, etileno, óxido nitroso e n-butano, uma vez que foram observadas interações reativas entre a lignina e os demais componentes da madeira (Li e Kiran, 1988).

Em outro trabalho sobre o comportamento de materiais lignocelulósicos, Li e Kiran (Li e Kiran, 1989) descreveram a solubilidade de açúcares, polissacarídeos e lignina kraft em diversos solventes, dentre eles amônia e dióxido de carbono. Trabalhando sempre em condições supercríticas com 2 horas de tratamento, esses autores reportaram que o uso de dióxido de carbono, n-butano e óxido nitroso foi igualmente pouco expressivo, sendo que a solubilidade destes compostos não alcançou 1,0%, exceto para a lignina, que apresentou 5,3% em solubilidade.

Entretanto, com o emprego de amônia os autores conseguiram dissolver 68,1% da massa inicial de xilose, 98,7% de glicose e a dissolução dos polissacarídeos e lignina foi significativamente menor, da ordem de 15 a 30%. Quando foram empregadas misturas binárias para essas extrações, o processo se mostrou extremamente dependente da composição e da natureza reativa dos componentes utilizados. Isto se justifica pelo fato de algumas substâncias (as aminas em geral) serem mais seletivas nas reações com a lignina, enquanto a amônia e misturas de dióxido de carbono/água são mais reativas com as frações de carboidratos da madeira.

Dentre os trabalhos já realizados com o uso de amônia (Bludworth e Knopf, 1993; Weimer e Chou, 1986) nos quais a água foi empregada como modificador, foram observadas também, extensões de deslignificação não muito expressivas e uma pequena seletividade na remoção de lignina frente a remoção de polissacarídeos. Dentre os resultados obtidos, o conteúdo de água e a temperatura foram os fatores que mais afetaram a extensão de deslignificação, embora com pouca seletividade uma vez que a celulose e as polioses foram também afetadas.

Ainda que vários aspectos desta técnica já tenham sido estudados, o mecanismo de atuação de fluidos supercríticos na polpação de materiais lignocelulósicos não está totalmente compreendido. Neste sentido, o presente trabalho apresenta uma contribuição a respeito da possibilidade do emprego de amostras de maiores dimensões associadas à técnica SFE, uma vez que estes fluidos proporcionam elevada difusibilidade e poder de solvatação, propriedades interessantes para serem aplicadas em processos de extração.

2- Objetivos

O objetivo principal deste trabalho de doutorado foi o estudo do efeito do tamanho da amostra na extração de lignina de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* em condições sub - supercríticas, monitorado pelos rendimentos de polpa obtidos e pelas correspondentes extensões de deslignificação com o uso de dióxido de carbono.

Os objetivos específicos são:

- Preparação e caracterização da matéria-prima;
- Comparar as polpas obtidas em condições de elevada pressão (SFE) com as polpas organossolve e kraft obtidas com as mesmas dimensões de amostras;
- Verificar o uso isolado de amônia como fluido supercrítico sobre as características das polpas obtidas e ligninas isoladas;
- Verificar o efeito do uso de modificadores (co-solventes) na eficiência do processo de deslignificação e nas características das polpas obtidas e ligninas isoladas, tendo sido empregados como co-solventes etanol, água e misturas etanol/água quando empregada amônia como fluido supercrítico;
- Comparar o emprego de diferentes solventes orgânicos (acetona, dioxano, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol) na mistura co-solvente quando empregado o processo SFE/CO₂;
- Caracterizar as polpas produzidas e as ligninas isoladas.

3- Procedimento experimental

3.1- Matéria-prima utilizada

Foram utilizados diferentes tamanhos de amostras para as polpações descritas neste trabalho. Os cavacos e os toretes (pequenos troncos de madeira) de *Pinus taeda* (madeira de coníferas) foram cedidos pela KLABIN, e os cavacos e toretes de *Eucalyptus grandis* (madeira de folhosas) foram cedidos pela VOTORANTIM CELULOSE E PAPEL.

As dimensões dos cavacos foram medidas com o auxílio de um paquímetro, apresentando os seguintes valores (média da amostragem de 50 cavacos de cada espécie):

- *Pinus taeda*: Largura = 1,7cm; espessura = 0,6cm e comprimento = 3,4cm.
- *Eucalyptus grandis*: Largura = 1,7cm; espessura = 0,5cm e comprimento = 3,2cm.

Para a realização dos experimentos, os cavacos foram coletados aleatoriamente, sem nenhum critério de classificação para o tamanho dos mesmos.

A serragem utilizada tanto para o estudo do efeito das dimensões da madeira como para as análises de caracterização da composição química das amostras foi obtida por meio da moagem de alguns cavacos de madeira utilizando-se um moinho de facas marca Marconi, modelo M048. A fração de serragem obtida foi submetida a peneiramento onde foi possível a obtenção de serragem com diferentes granulometrias. (28/60mesh e 65 mesh).

Os blocos de madeira (compatíveis com as dimensões dos reatores disponíveis em nossos laboratórios) com 4,0 cm de comprimento e seções quadradas

de diferentes dimensões (3,5 x 3,5 cm; 2,5 x 2,5 cm; 2,0 x 2,0 cm; 1,5 x 1,5 cm; 1,0 x 1,0 cm e 0,5 x 0,5 cm) foram obtidos a partir dos toretes de madeira. Primeiramente, foram feitos os cortes com as dimensões já definidas no sentido longitudinal do torete, sendo cortados depois, os vários blocos (com as seções quadradas de diferentes dimensões) com 4,0cm de comprimento cada. O torete de *Eucalyptus grandis* foi cortado em tamanhos 3,5 x 3,5 cm, 2,5 x 2,5 cm, 1,5 x 1,5 cm e 0,5 x 0,5 cm, e o torete de *Pinus taeda*, cortado em dimensões 3,5 x 3,5 cm, 2,5 x 2,5 cm, 2,0 x 2,0 cm, 1,5 x 1,5 cm, 1,0 x 1,0 cm e 0,5 x 0,5 cm, conforme esquematizado na Figura 12. Houve a necessidade de usar uma maior amostragem para a madeira de *Pinus taeda* (incluindo as dimensões 2,0 x 2,0 cm e 1,0 x 1,0 cm) uma vez que esta espécie apresentou comportamento mais heterogêneo para as polpas obtidas.

Figura 12- Blocos de madeira de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* empregados neste estudo.

Para a repetição dos experimentos organossolve e SFE/CO₂ para a obtenção de maior massa de polpa, com a finalidade de preparar folhas teste para a realização de posteriores ensaios mecânicos, foram utilizados os blocos de 3,5 cm de seção

quadrada (melhor resultado para as polpas SFE) e os cavacos (por serem utilizados pela indústria).

Para as polpações realizadas com o uso de amônia como fluido supercrítico foram utilizados apenas cavacos de *Pinus taeda* com as dimensões descritas anteriormente.

Os solventes empregados neste trabalho foram de grau PA e utilizados conforme recebidos. O dióxido de carbono foi de grau industrial com pureza mínima de 99,0% e a amônia utilizada, com pureza mínima de 99,4%.

3.2- Determinação da composição química da madeira

3.2.1- Teor de umidade

O teor de umidade da madeira (aferido a cada 5 experimentos para os cavacos e a cada experimento para os blocos de madeira) foi determinado em balança OHAUS modelo MB200. Cerca de 5g de madeira (na forma de cavacos ou serragem) são colocados na balança, a qual é aquecida a 105°C durante 180 minutos. A balança mede a porcentagem de perda de massa que é relativa ao teor de umidade da madeira.

3.2.2- Teor de extrativos na madeira

Para a determinação de extrativos na madeira, uma fração conhecida de serragem (28/60 mesh) foi submetida a três tratamentos, em um extrator tipo Soxhlet conforme Norma ABCP M10/71, modificada pelo emprego de cicloexano substituindo o uso de tolueno.

1. Extração com álcool etílico 95% durante 4 horas;
2. Extração com cicloexano/etanol (1/1:v/v) por 8 horas. Após esse período a serragem foi filtrada em um cadinho de vidro sinterizado e lavada com etanol 95% para a remoção do cicloexano;
3. Extração com água destilada por um período de 3 horas.

A serragem foi então filtrada no mesmo cadinho utilizado na etapa anterior, lavada com água quente e finalmente com álcool etílico 95%. Este procedimento foi realizado com a finalidade de remover os extrativos orgânicos solúveis nesses solventes.

Após estas extrações, a serragem foi submetida à secagem ao ar e pesada. O conteúdo de extrativos foi determinado com base na diferença em massa (base seca) da serragem antes e depois do processo de extração.

3.2.3- Teor de cinzas na madeira

O teor de cinzas na madeira foi determinado pela quantificação da cinza obtida após a queima completa da serragem, conforme Norma Tappi T211 om-93. Cerca de 1g de serragem de madeira (65 mesh), foi adicionada em um cadinho de

porcelana (previamente tarado) e levada à estufa durante 12 horas a 105°C. O cadinho foi então levado à mufla e a amostra calcinada a 800°C por um período de 2 horas. Após a queima, o cadinho foi esfriado em dessecador, até massa constante. O teor de cinzas foi calculado com base na massa seca do resíduo relativa à massa da serragem seca.

As mesmas condições foram utilizadas para a determinação do teor de cinzas das polpas obtidas nos processos de polpação.

3.2.4- Determinação do teor de lignina

3.2.4.1- Determinação do teor de lignina Klason insolúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel (em meio ácido) foi realizada de acordo com a Norma Tappi T222 om-98, onde 1,0g de serragem (28/60 mesh) pré-extraída foi submetido à hidrólise com H₂SO₄ 72% durante 2 horas sob agitação, e posterior pós-hidrólise com ácido sulfúrico 3% (diluição com 560mL de água destilada), em refluxo por 4 horas. A lignina insolúvel foi filtrada em um funil de vidro sinterizado nº4, previamente tarado, coletando-se o filtrado para posterior análise de lignina Klason solúvel. O funil contendo a lignina Klason insolúvel foi levado à estufa a 105 ± 5°C durante 24 horas e resfriado em dessecador até massa constante. O teor de lignina insolúvel foi calculado com base na massa seca do resíduo relativa à massa da serragem seca.

As mesmas condições foram utilizadas para a determinação do conteúdo de lignina Klason da serragem, submetida ao processo de extração, e das polpas obtidas nos processos de polpação.

3.2.4.2- Determinação do teor de lignina Klason solúvel

A quantidade de lignina solúvel em meio ácido foi analisada através da espectroscopia na região do ultravioleta (UV/VIS), onde foram medidas as absorbâncias a 215 e 280 nm do filtrado da hidrólise ácida (obtido na etapa anterior), tomando como branco uma solução de ácido sulfúrico diluído nas mesmas proporções. A concentração da lignina solúvel, em gramas por litro, foi calculada pela equação:

$$L_s = \frac{4,53 \cdot A_{215} - A_{280}}{300} \quad \text{Equação 1}$$

Onde L_s é a concentração (g.L^{-1}) de lignina solúvel na amostra, A_{215} e A_{280} são os valores de absorbância a 215 e a 280 nm respectivamente (Golschmidt, 1971).

O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação de lignina solúvel nas polpas obtidas. O teor de lignina total na madeira foi determinado pelo somatório dos teores de lignina insolúvel e solúvel descritos acima.

3.2.5- Composição de polissacarídeos

A composição de polissacarídeos na madeira e nas polpas foi determinada pela análise cromatográfica do filtrado obtido na determinação do teor de lignina Klason insolúvel, através da detecção e quantificação dos seguintes compostos hidrolisados: celobiose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural. A solução contendo os hidrolisados foi submetida a filtragem em membrana SEP PAK (Waters) para separação da lignina presente. As condições de análise foram:

AÇÚCARES

Cromatógrafo – SHIMADZU, modelo CR 7A.

Detector – Índice de Refração SHIMADZU R10–6A.

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

Eluente – H_2SO_4 0,005 mol.L⁻¹.

Fluxo – 0,6 mL.min⁻¹.

HIDROXIMETILFURFURAL E FURFURAL

Cromatógrafo – SHIMADZU, modelo CR 7A.

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

Coluna – RP 18 da HEWLETPACKARD.

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

Fluxo – 0,8 mL.min⁻¹.

3.3- Operação do sistema SFE

O equipamento utilizado para a extração de lignina em condições sub e supercríticas foi adquirido da Supercritical Fluid Technologies, Inc., modelo SFT-250 SFE/SFR System, que permite a execução de operações de extração e/ou reação a pressões de até 10.000 psi (aproximadamente 680 atmosferas) e temperaturas de até 300°C. A foto e o esquema representativo desse equipamento estão representados nas Figuras 13 e 14 a seguir.

Figura 13- Sistema completo para extração e reação em condições sub e supercríticas.

Figura 14- Esquema do sistema para extração em condições sub e supercríticas. As legendas correspondem aos componentes apresentados no texto.

O sistema é equipado com uma bomba micrométrica (a), marca Eldex Laboratories, Inc., Modelo 30R2BEYC-D3, que permite a adição de co-solvente no reator com fluxo de até 8 mL/min e um banho termostático (b), marca PolyScience, modelo 911, para o resfriamento do booster (c).

O controle da pressão do reator, assim como das temperaturas do reator, da resistência tipo “cinta” e do restritor é feito eletronicamente, sendo que os dispositivos de controle e leitura situam-se no painel frontal do equipamento (d).

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

O equipamento possui três dispositivos de segurança: um disco de ruptura na parte superior (k), que se rompe caso a pressão exceda a 11.500 psi, uma válvula

elétrica (1), acionada manualmente pelo operador e uma válvula no reator (m), acionada pela ruptura do anel de vedação.

3.3.1- Polpação em condições sub e supercríticas (SFE)

Para o estudo do efeito do tamanho da amostra e para a obtenção de maior massa de polpa, foram realizados experimentos em um reator de 300 mL de capacidade, sendo a proporção massa de madeira/co-solvente de 8,0mL/g (~240mL/30g). Foram empregadas amostras das espécies de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. Já para o estudo de diferentes solventes como modificadores e para o uso de amônia como fluido supercrítico, os experimentos foram realizados em um reator de 100mL de capacidade, com a proporção massa de madeira/co-solvente de 5,0mL/g (~50mL/10g), onde foram empregadas apenas amostras da madeira de *Pinus taeda*.

A extração reativa da lignina para a obtenção de maior massa de polpa foi realizada com cavacos e cubos de 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada para as madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. Já os experimentos para o estudo do uso de amônia como fluido supercrítico com e sem o uso de solventes como modificadores foram realizados variando-se a proporção do uso de modificadores em um estudo exploratório descrito a seguir.

O procedimento padrão adotado em todos os experimentos consiste na colocação da amostra e do co-solvente (quando necessário) no reator, o qual é fechado e instalado no forno do equipamento, sendo fixado por quatro parafusos em um sistema de trilhos deslizantes e conectado ao booster pela parte de baixo (entrada)

e ao restritor pela parte de cima (saída). O restritor é mantido fechado durante todo o experimento quando a polpação é realizada em modo estático. Entretanto, alguns experimentos foram realizados com o uso de amônia em modo dinâmico, ou seja, com fluxo contínuo, sendo nestes casos o restritor mantido fechado até que a pressão de trabalho fosse atingida, e então aberto para o fluido sub ou supercrítico e o co-solvente (quando for o caso) fluírem pelo reator durante todo o experimento.

Instalado o reator, o registro de gás é aberto, o reator é preenchido com CO₂ (ou NH₃) líquido (uma vez que o torpedo é dotado de tubo pescador) e inicia-se o aquecimento do restritor e da resistência que envolve o reator. Toda a operação de aquecimento é feita com base em programação eletrônica previamente realizada. Atingida a temperatura de trabalho, o registro de ar comprimido é aberto provocando o acionamento do booster, que promove o aumento da pressão no interior do reator e a mantém por meio de bombeamento do fluido, até que a pressão programada eletronicamente seja atingida (pressão de trabalho).

O tempo de polpação é cronometrado a partir do momento em que se injeta o CO₂ (ou NH₃) no interior do reator e inicia-se a etapa de aquecimento. Completado o tempo programado, a temperatura do reator é reprogramada iniciando-se a etapa de resfriamento, mantendo-se a pressão inalterada (para evitar a queima da polpa obtida ou modificações indesejáveis no ambiente químico que poderiam provocar a condensação da lignina extraída, mas ainda presente no reator).

Terminada a etapa de resfriamento, o registro de admissão de CO₂ (ou NH₃) é fechado, o restritor aberto e a temperatura do restritor e a pressão do reator são reduzidas às condições ambientes. Um coletor instalado após o restritor separa a fração líquida (licor) do gás utilizado. O reator é retirado, aberto e a polpa é transferida para um béquer de 1000mL, onde são adicionados 500mL de NaOH 1%

para que a lignina não solubilizada possa ser retirada por dissolução (o volume de 500mL é utilizado quando se trabalha com 10g de madeira, quando se trabalha com 30g, o volume utilizado é de 1500mL, mantendo-se a mesma proporção). Utilizando-se um desfibrador, a polpa é submetida à agitação de 2.000 rpm, por aproximadamente 2 minutos.

Transfere-se então a polpa para um funil de Büchner, contendo um papel de filtro previamente tarado, e utilizando-se outros 500mL de solução de NaOH 1% (ou 1500mL dependendo da massa utilizada) é efetuada a lavagem da polpa, sob pressão reduzida. Em seguida, amostra é lavada com água destilada a fim de remover resíduos de NaOH. A polpa é pesada e reservada para posteriores análises. A determinação das massas inicial e final é utilizada para o cálculo percentual do rendimento do processo de polpação. Em trabalhos relativos à polpação, os resultados de massa residual são expressos como rendimento percentual.

A lignina contida na solução de lavagem é recuperada para avaliação das modificações proporcionadas na sua estrutura durante o processo de polpação. A solução de lavagem é acidificada com H_2SO_4 1:1 (v:v) até precipitação da lignina, que é então filtrada, seca e guardada para posteriores análises.

Os resultados das polpações foram discutidos a partir dos valores de rendimento, do teor de lignina residual, da extensão de deslignificação e do teor de polioses nas polpas. As polpas obtidas foram submetidas à análise do teor de lignina residual pelo método Klason seguindo a Norma Tappi T222-om98 descrita no item 3.2.4.1. A extensão de deslignificação foi determinada pelo emprego da equação a seguir:

$$Deslignificação(\%) = \frac{LK_m - (LK_p \cdot R/100)}{LK_m} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde: LK_m = Lignina Klason da madeira (%)

LK_p = Lignina Klason da polpa (%)

R = Rendimento do processo de polpação (%)

3.4- Polpação organossolve

Os experimentos visando a extração da lignina por meio do processo organossolve de polpação foram realizados em um reator PARR de 1 litro de capacidade, onde foram colocados aproximadamente 100g de madeira (na forma de cavacos, serragem ou cubos de diferentes dimensões) com o teor de umidade conhecido e 800mL da mistura solvente etanol/água (1:1/v:v), sendo a proporção massa de madeira/solvente de 8,0mL/g. O reator é fechado e dois termopares são conectados a ele, um para efetuar a leitura da temperatura interna, e outro, para indicar a temperatura máxima de aquecimento previamente programada. Instalado o reator, inicia-se o processo de aquecimento da resistência que envolve o reator. Segue-se um período de aproximadamente 100 minutos até que seja atingida a temperatura de 190°C (temperatura de trabalho) e após o tempo de 180 minutos (etapa de extração na temperatura de trabalho) o reator é resfriado, despressurizado e aberto. A pressão no interior do reator chega a 21 bar apenas com o aquecimento. À polpa obtida são adicionados 500 mL de etanol para que a lignina não solubilizada seja retirada por dissolução. Com o auxílio de um desfibrador, a polpa é submetida a um processo de desfibração sob agitação de 2.000 rpm, por aproximadamente 1 minuto.

A polpa é transferida para um funil de Buchner, contendo um papel de filtro previamente tarado, e lavada com etanol sob pressão reduzida. Em seguida a amostra é lavada com 500mL de água, pesada e reservada para posteriores análises. A determinação das massas inicial e final é empregada para o cálculo do rendimento percentual. A solução de lavagem foi concentrada sob pressão reduzida e acidificada com H_2SO_4 1:1(v:v) até precipitação da lignina, que é posteriormente filtrada, lavada com água, seca e guardada para posteriores análises.

Os resultados das polpações foram discutidos a partir dos valores de rendimento, do teor de lignina residual, da extensão de deslignificação e do teor de polioses nas polpas.

As polpas obtidas foram submetidas à análise do teor de lignina Klason e à composição de polissacarídeos, conforme relatado nos item 3.2.4 e 3.2.5. A extensão de deslignificação foi determinada pelo emprego da equação 2 também reportada anteriormente.

3.5- Polpação kraft

As polpações kraft foram realizadas no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ – USP em Piracicaba – SP.

Essas polpações kraft foram realizadas em um digestor rotativo, onde as amostras de diferentes dimensões foram colocadas em 8 cápsulas individuais, com licor de cozimento consistindo de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. As cápsulas foram então tampadas, colocadas dentro do digestor, o

qual foi fechado, e o aquecimento feito de acordo com um programa pré-determinado, onde a temperatura foi elevada gradualmente, durante um período de 90 minutos até atingir 170°C, a qual foi mantida por um certo período de tempo, e a pressão de trabalho mantida em 4 Kgf/cm³. A razão entre a madeira e o licor, a concentração do licor e a umidade das amostras foram cuidadosamente controladas, seguindo as condições abaixo relacionadas:

➤ Polpação kraft de *Pinus taeda*:

- Razão licor:madeira = 5:1
- Sulfeto = 25%
- Álcali ativo = 20%
- Concentração da solução de NaOH = 80,43 g/L
- Concentração da solução de Na₂S = 65,95 g/L
- Tempo: 90 minutos para o aquecimento e mais 120 minutos na temperatura de trabalho.

➤ Polpação kraft de *Eucalyptus grandis*:

- Razão licor:madeira = 5:1
- Sulfeto = 25%
- Álcali ativo = 14%
- Concentração da solução de NaOH = 71,81 g/L
- Concentração da solução de Na₂S = 68,39 g/L
- Tempo: 90 minutos para o aquecimento e mais 90 minutos na temperatura de trabalho.

Os resultados das polpações foram discutidos a partir dos valores de rendimento, do teor de lignina residual, da extensão de deslignificação e do teor de polioses nas polpas.

As polpas obtidas foram submetidas à análise do teor de lignina Klason e à composição de polissacarídeos, conforme relatado nos itens 3.2.4 e 3.2.5. A extensão de deslignificação foi determinada pelo emprego da equação 2 também reportada anteriormente.

3.6- Análise das polpas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve de polpação

Foram escolhidas duas condições dos dois processos de polpação (SFE/CO₂ e organossolve) para a repetição dos experimentos com a finalidade de se obter maior massa de polpa para a produção de folhas teste (tanto para madeira de *Eucalyptus grandis* quanto para madeira de *Pinus taeda*). Foram realizadas oito repetições para cada condição escolhida (cavacos e cubos de madeira de maior dimensão - seção quadrada de 3,5cm x 3,5cm x 4,0cm de comprimento) e para as duas espécies em estudo, com a finalidade de se comparar os diferentes processos em estudo com as polpas obtidas industrialmente (cavacos) e também, comparar com o melhor resultado obtido na polpação SFE/CO₂ (resultados mais eficientes para amostras de maior tamanho), mostrando que o efeito da difusão na performance do processo pode permitir o uso de cavacos de maiores dimensões.

As polpas obtidas nas polpações SFE/CO₂ e organossolve (polpas brutas), realizadas com cavacos e com cubos de madeira de seção quadrada 3,5 x 3,5cm e 4,0 cm de comprimento das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* foram

analisadas quanto ao rendimento, teor de lignina residual, teor de polissacrídeos e extensão de deslignificação. Estas polpas foram submetidas a um processo de depuração e posteriormente, tiveram o teor de lignina residual determinado pelo método Klason (obtenção do filtrado para determinação do teor de polissacarídeos) e número Kappa, para serem submetidas a um processo de branqueamento em dois estágios: reação com dióxido de cloro (estágio D) e extração com hidróxido de sódio (estágio E). As análises de depuração das polpas foram realizadas no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ-USP em Piracicaba - SP.

3.6.1- Depuração das polpas

As polpas (as quais já estavam úmidas) foram adicionadas em um depurador laboratorial com peneira de fenda de 0,2mm para as polpas de fibra curta (*Eucalyptus grandis*) e com peneira de fenda de 0,5mm para as polpas de fibra longa (*Pinus taeda*). O material de maior dimensão (rejeitos) ficou retido na parte superior da peneira enquanto que as fibras passaram pelas fendas da peneira, sendo recolhidas em sacolas de tecido de malha bastante densa. Essas polpas armazenadas nas sacolas foram centrifugadas e tiveram o teor de umidade determinado para o cálculo do rendimento depurado.

3.6.2- Branqueamento das polpas

Além das polpas obtidas neste estudo, foram analisadas também duas polpas kraft (*Eucalyptus* e *Pinus*) cedidas pelas indústrias Votorantim Celulose e Papel e Klabin, com o intuito de comparar a eficiência dos processos estudados frente ao empregado industrialmente. Também para essas polpas, foram realizadas todas as análises descritas a seguir.

3.6.2.1- Conteúdo de lignina

O conteúdo de lignina das polpas depuradas foi determinado por dois métodos: Klason e Número Kappa.

3.6.2.1.1- Método Klason

Foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item 3.2.4, diretamente com as polpas obtidas após o processo de depuração.

3.6.2.1.2- Número Kappa

O número Kappa expressa o teor de lignina residual na polpa e é definido como sendo o volume (mL) de uma solução de permanganato de potássio 0,1N

consumido por um grama de polpa. O resultado da determinação de número Kappa é influenciado pela quantidade de permanganato não reagido ao final da determinação.

A lignina residual nas polpas depuradas e branqueadas foi determinada utilizando-se o Texto Base ABTCP – IPT - C5-1996, com adaptação (micro-Kappa) para amostras contendo baixo teor de lignina. A polpa (~1,0g seca) foi desagregada em 200mL de água com o auxílio de um liquidificador. Transferiu-se a suspensão para um béquer de 1000mL enxaguando o copo do liquidificador com 150mL de água. Pipetou-se 50mL de permanganato de potássio 0,1071N e 50mL de ácido sulfúrico 4N em um béquer de 250mL e adicionou-se à suspensão de polpa sob agitação mecânica. Simultaneamente disparou-se o cronômetro e lavou-se o béquer com 10mL de água destilada, adicionando-se à mistura. Após exatamente 10 minutos, adicionou-se 10mL de iodeto de potássio 1N para interromper a reação. Titulou-se a mistura com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1950N utilizando amido como indicador. Fez-se uma prova em branco utilizando-se as mesmas condições.

O número Kappa foi calculado a partir das seguintes equações:

$$K = \frac{V_1 \cdot d}{m} \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{onde} \quad V_1 = \frac{(V_2 - V_3) \cdot N}{N_1} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo, V_1 = volume (mL) da solução de permanganato de potássio consumido na determinação;

V_2 = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio consumido na prova em branco;

V_3 = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio consumido na determinação;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

N_1 = normalidade da solução de permanganato de potássio;

d = é o fator de correção para diferentes consumos de permanganato de potássio;

m = massa (g) de pasta celulósica seca.

Para a determinação do número Kappa das polpas branqueadas foram utilizados apenas metade dos volumes dos reagentes. Neste caso, o consumo de permanganato V_1 foi alterado para $2 V_1$, conforme Texto Base ABTCP – IPT – C5-1996.

3.6.2.2- Branqueamento das polpas – Reação com ClO_2

As quantidades de ClO_2 utilizadas nas reações de branqueamento foram calculadas em relação ao número Kappa de cada polpa, fixando-se um fator Kappa igual a 0,2. Os cálculos foram realizados utilizando-se a equação 5 abaixo:

$$\%ClO_2 = \frac{NúmeroKappa \times FatorKappa}{2,63} \quad \text{Equação 5}$$

A partir da $\%ClO_2$ obtida pela equação 5 calculou-se o volume de solução de ClO_2 com concentração 7,3M a ser utilizado no branqueamento em relação à massa de polpa seca. A solução de ClO_2 foi então adicionada à polpa, com o teor de umidade conhecido, sendo adicionada também a quantidade de água necessária para

que a consistência final de polpa fosse de 12%. O pH não foi aferido para os diferentes teores de lignina residual apresentados pelas polpas e as condições empregadas no processo de branqueamento foram as mesmas. Esta mistura foi colocada em um banho termostático à temperatura de 70°C e deixou-se reagir durante 1 hora. Em seguida a polpa foi filtrada, lavada até pH neutro e submetida à extração com NaOH.

3.6.2.3- Branqueamento das polpas – Extração com NaOH

Cerca de 1,5% de NaOH foi adicionado à polpa obtida na etapa anterior (~1,5% de NaOH em relação à massa de polpa seca). O volume de solução de NaOH 1,415M utilizado foi calculado considerando a mesma massa de polpa seca inicial (antes da reação com ClO₂). Essa solução de NaOH foi adicionada na polpa e também uma quantidade de água necessária para que a consistência final da polpa fosse de 12%. Esta mistura foi colocada em um banho termostático à temperatura de 85°C e deixou-se reagir durante 1 hora. Em seguida a polpa foi filtrada, lavada até pH neutro e guardada para a realização de posteriores análises.

O teor de lignina residual das polpas branqueadas foi determinado pelos métodos Klason (obtenção do filtrado para análise de polissacarídeos) e Número Kappa (determinação do teor de lignina residual), conforme citado anteriormente nos itens 3.2.4 e 3.6.2.1.2 respectivamente.

3.6.3- Grau de polimerização das polpas branqueadas

As polpas celulósicas branqueadas tiveram a viscosidade determinada segundo a Norma C26-1996 da ABTCP (IPT), onde aproximadamente 0,20g de polpa celulósica foram dissolvidas sob agitação mecânica durante 2 horas em 25,0 mL de água, e posteriormente, por mais 2 horas em 25,0 mL de solução de cuproetilenodiamina. As determinações foram realizadas utilizando-se um viscosímetro calibrado a 100°F (~37,8°C) com constante de 0,01521.

3.6.4- Cristalinidade

As análises por difração de raios-x das polpas branqueadas foram realizadas nos laboratórios do Grupo LEPAMAP da Escola Politècnica Superior, na Universitat de Girona, situada na cidade de Girona na Espanha. Foi utilizado o seguinte equipamento:

Marca BRUKER;

Modelo D8 ADVANCE;

Velocidade de varredura: 1,2°/min;

Intervalo de varredura: 3 – 40° (2θ);

Tempo de varredura: 1s/0,02°.

O índice de cristalinidade foi calculado pela seguinte equação:

$$IC = 1 - \left(\frac{I_1}{I_2} \right) * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde I_1 é a intensidade em $2\theta = \sim 18^\circ$ e I_2 é a intensidade em $2\theta = \sim 22,6^\circ$ para a celulose (Browning, 1967; Buschlediller e Zeronian, 1992).

3.6.5- Propriedades físico-mecânicas das polpas

As propriedades físico-mecânicas das polpas foram determinadas nos laboratórios do Departamento de Recursos Naturais da Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP campus de Botucatu – SP. Para os ensaios físico-mecânicos, foram utilizadas polpas provenientes da deslignificação SFE/CO₂ e organossolve, branqueadas e não branqueadas obtidas das espécies de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*, a partir de cavacos e cubos com seção quadrada 3,5cm x 3,5cm x 4,0cm.

Foram empregados 16g de cada amostra para a confecção de folhas teste para posteriormente, avaliar a aplicação destas na produção de papel. Foram utilizados 2g de polpa para a determinação do grau Schopper-Riegler (SCAN-M3:65) e em seguida foram formadas 7 folhas com gramatura aproximada de 60g/m². Estas folhas foram formadas em aparelho formador tipo Köthen rapid, e acondicionadas em ambiente climatizado, nas condições de $50 \pm 2\%$ de umidade relativa e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (norma TAPPI T 402 om-93). As propriedades físico mecânicas foram as seguintes:

Tabela 6- Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos das polpas.

Propriedades	Procedimentos
Gramatura	TAPPI T 410 om-93
Peso Específico Aparente	TAPPI T 220 sp-96
Volume Específico Aparente	TAPPI T 220 sp-96
Índice ao Rasgo	TAPPI T 414 om-98
Índice de Arrebentamento	TAPPI T 403 om-97
Índice de Tração	TAPPI T 494 om-96

As respectivas fórmulas para o cálculo das propriedades mencionadas na Tabela 6 acima estão descritas no Anexo A.

3.6.6- Alvura

Este método tem por objetivo determinar a alvura das polpas branqueadas em forma de folhas as quais devem apresentar uma superfície uniforme e sem falhas. Os resultados da alvura devem ser expressos em percentagem, até a primeira casa decimal, da alvura do óxido de magnésio considerada igual a 100,0. As análises foram realizadas nos laboratórios da École Française de Papeterie et des Industries Graphiques do Institut National Polytechnique de Grenoble, na cidade de Grenoble na França. As folhas devem ser protegidas contra contaminação e principalmente contra exposição desnecessária à luz ou calor. As medidas foram determinadas em equipamento modelo ELREPHO 2000 marca DATACOLOR e os resultados expressos em °GE.

3.6.7- Análise morfológica das fibras

As análises morfológicas das fibras obtidas a partir das polpações descritas anteriormente foram realizadas em um equipamento MORFI LABO, modelo LB-01 (Techpap, Inc.) na École Française de Papeterie et des Industries Graphiques do Institut National Polytechnique de Grenoble, na cidade de Grenoble na França.

Este equipamento permite a realização de medidas das características morfológicas das fibras, resíduos de cavacos e elementos finos, a partir da análise de imagens da suspensão fibrosa destes em solução aquosa.

As suspensões foram preparadas com aproximadamente 0,2g da polpa (com teor de umidade previamente determinado) em 800mL de água. As características morfológicas obtidas foram comprimento de fibra, largura de fibra, massa linear e teor de elementos finos.

3.7- Extração de lignina das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* utilizando o método Pepper

O método Pepper de extração de lignina (Pepper *et al.*, 1959) foi empregado com o intuito de obter lignina das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*, onde as características estruturais das ligninas nessas madeiras estejam mais preservadas com a finalidade de compará-las com as ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve de polpação, avaliando as modificações proporcionadas nas estruturas das mesmas durante esses processos de polpação.

Foram utilizados aproximadamente 10g de serragem pré-extraída de cada espécie de madeira em estudo (*Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*), com o teor de umidade previamente determinado. Foram adicionados 100mL de uma mistura dioxano/HCl 2M na proporção de 9:1, para cada amostra de serragem, deixando as misturas em sistema de refluxo por um período de 4 horas.

Após esfriar, as misturas foram filtradas e lavadas com 20mL de dioxano para a remoção do HCl. Os filtrados foram neutralizados com excesso de bicarbonato de sódio e deixados repousar por uma noite.

O excesso de bicarbonato foi retirado por filtração e os filtrados foram concentrados em sistema de rota-evaporador até que os líquidos apresentassem viscosidade semelhante à de um “xarope”. Foram adicionados 5mL de dioxano e as soluções contendo lignina foram adicionadas com o auxílio de uma seringa dentro de dois béquers (individuais para cada solução) contendo solução de sulfato de sódio 1% (Na_2SO_4 – 1%).

As ligninas precipitadas foram separadas por centrifugação a 3500rpm durante 15 minutos, lavadas e novamente centrifugadas até pH neutro, sendo então colocadas para secar em dessecador na presença de pentóxido de fósforo.

3.8- Análise das ligninas obtidas no método Pepper e nos processos SFE/CO₂ e organossolve de polpação

As ligninas recuperadas dos licores provenientes das polpações realizadas com madeira de *Pinus taeda* em sistema pressurizado com NH_3 , das polpações realizadas com madeira de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* com cavacos e cubos de madeira de 3,5cm de seção quadrada por 4,0cm de comprimento tanto em sistema pressurizado com CO_2 quanto em processo organossolve, e as ligninas obtidas pelo método Pepper foram caracterizadas por análise espectroscópica no infravermelho, por cromatografia de permeação em gel, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e análise elementar.

3.8.1- Análise de lignina por Espectroscopia no Infravermelho

As análises das ligninas foram realizadas por transmissão em um equipamento FT-IR Bomem, modelo MB102, empregando-se o método de pastilhas de KBr.

As misturas de KBr:lignina (~150mg:1mg) foram maceradas e secas em estufa à vácuo por um período de 3 horas. As pastilhas foram preparadas por prensagem e os espectros foram registrados a partir de 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

3.8.2- Análise de lignina por Cromatografia de Permeação em Gel - GPC (Distribuição de Massa Molar)

As distribuições de massa molar das ligninas obtidas foram realizadas pela técnica de cromatografia de permeação em gel, empregando-se um Cromatógrafo Shimadzu interligado a um analisador de dados tipo Chromatopac C-R7A. Foram utilizadas as seguintes condições:

- Colunas: Pré-coluna PLGel, seguida de PLGel 500, 10^3 e 10^4 Å;
- Temperatura: 35°C ; Pressão: 71kgf/cm^2 ;
- Eluente: THF; Fluxo: $1,0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Concentração da amostra: $4,0\text{ mg/ml}$;
- Volume de injeção: $40\mu\text{l}$;
- Detector: IR e UV;

- Padrões: Poliestireno com massas molares de 770.000, 330.000, 195.000, 66.000, 28.000, 12.500, 7.000, 3.770, 1.700, 1.060, 580g/mol, benzila (210g/mol) e etilbenzeno (106g/mol).

3.8.3- Análise de lignina por Espectroscopia de RMN ^{13}C

As análises de espectroscopia de RMN ^{13}C foram realizadas em um aparelho Bruker AC200, utilizando sequência de desacoplamento inverso (INVGATE) nas seguintes condições:

- Solvente: Dimetil-sulfóxido deuterado (DMSO- d_6);
- Concentração: 450mg lignina/3ml DMSO- d_6 ;
- Tubo de 10 mm de diâmetro;
- Referência: DMSO- d_6 ;
- Temperatura: 50 °C;
- Intervalo entre os pulsos: 12 segundos;
- Número de pulsos: 12000.

3.8.4- Análise elementar das ligninas

A análise elementar das ligninas obtidas foi realizada em um equipamento marca CE INSTRUMENTS, modelo EA 1110 – CHNS-0. Foram utilizadas as seguintes condições:

- Coluna cromatográfica – Porapack PQS

- Detector – TC (termocondutividade)
- Gás de arraste: He
- Sequência – N₂, CO₂, H₂O, SO₂

3.9- Experimentos planejados

O planejamento experimental empregado no presente estudo foi estabelecido a partir de resultados anteriores obtidos em nossos laboratórios. Em um primeiro estudo, Ferreira (Ferreira, 2001) estudou a deslignificação SFE de *Eucalyptus urograndis* (híbrido de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla*) empregando misturas etanol/água e dioxano/água como co-solventes. Em trabalho posterior, Pimenta (Pimenta 2002) empregou madeira de *Pinus taeda* e álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e n-pentanol), sempre em misturas com água, como co-solventes.

Para o presente trabalho foram escolhidas algumas condições do planejamento 2³ já realizado (Pimenta, 2002), e aplicadas às polpações previstas para o estudo do uso de acetona e dioxano (em associação com água) como co-solventes, utilizando-se a madeira de *Pinus taeda*.

Para o estudo da influência das dimensões das amostras, empregando-se tanto a madeira de *Pinus taeda* como a madeira de *Eucalyptus grandis*, as condições empregadas também se basearam nas condições anteriormente estudadas.

As condições utilizadas para a realização das polpações organossolve (T=190°C, etanol/água (1:1/v:v), t = 3 horas e P ~24 atm) foram estabelecidas a partir das condições empregadas no processo ALCELL® de polpação. A proporção

madeira/licor (8,0mL/g) foi a mesma empregada nas polpações SFE/CO₂, com intuito de comparação.

As condições escolhidas para a obtenção de maior massa de polpa para a produção de folhas teste (tanto para madeira de *Eucalyptus grandis* quanto para madeira de *Pinus taeda*) foram as condições onde se utilizou cavacos e cubos de madeira de maior dimensão (seção quadrada de 3,5 x 3,5cm por 4,0cm de comprimento), com a finalidade de se comparar os diferentes processos em estudo com as polpas obtidas industrialmente (cavacos) e também, comparar com o melhor resultado obtido na polpação SFE/CO₂ (resultados mais eficientes para amostras de maior tamanho), mostrando que o efeito da difusão na performance do processo pode permitir o uso de cavacos de maiores dimensões.

Para o emprego de amônia como fluido supercrítico em processos de deslignificação, foi realizado um estudo exploratório, para verificar o comportamento desse fluido e comparar com o uso de dióxido de carbono, bastante estudado em nosso grupo de pesquisa. Neste estudo foi utilizada apenas a madeira de *Pinus taeda*.

Inicialmente, foram realizados experimentos apenas com o uso de amônia em sistema dinâmico (fluxo), para verificar a reatividade deste fluido na eficiência do processo de deslignificação. Ainda com o uso de amônia como fluido, foram realizados experimentos em modo estático (sem fluxo), com o uso de água, etanol, e mistura etanol/água como modificadores (co-solventes), também para verificar o efeito desses modificadores sobre as características do processo. Uma melhor compreensão desse estudo e os resultados por ele apresentados encontram-se a seguir, no item Resultados e Discussão.

4- Resultados e discussão

Visando o estudo do processo de polpação em condições de elevada pressão na presença de CO₂ e a comparação das polpas obtidas nestas condições com processos convencionais de polpação, foi realizada uma sequência de estudos conforme discriminado a seguir:

- Caracterização das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*;
- Polpação em condições de elevada pressão (SFE) para o estudo do efeito do tamanho da amostra;
- Polpação organossolve convencional e kraft para o estudo do efeito do tamanho da amostra;
- Polpação SFE utilizando CO₂ e diferentes solventes orgânicos na mistura co-solvente;
- Polpação SFE utilizando amônia como fluido supercrítico;
- Caracterização das polpas obtidas e das ligninas isoladas.

4.1- Composição química das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*

As madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* analisadas apresentaram a seguinte composição química (Tabela 7):

Tabela 7- Composição química das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*.

Componente	<i>Pinus taeda</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>
Celulose (%)	44,1	47,5
Polioses (%)	20,4	16,4
Extrativos (%)	2,8	6,1
Lignina Klason Total (%)	28,8	26,5
Cinzas (%)	0,3	0,4

Dados expressos em base seca. Todas as análises apresentadas acima foram realizadas em triplicata.

Quando comparadas as diferentes espécies, nota-se que estas apresentam pequenas variações nos teores de celulose e lignina, entretanto, a madeira de *Eucalyptus grandis* apresenta menores teores de polioses e maiores teores de extrativos que a madeira de *Pinus taeda*.

Os valores de lignina Klason para as serragens originais de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* foram 28,8% e 26,5% respectivamente. Os conteúdos de lignina Klason total para madeiras de coníferas encontrados na literatura variam de 25,0 a 40,0% enquanto que para as madeiras de folhosas variam de 18,0 a 32,0%. Para algumas espécies de *Pinus*, esse teor pode variar entre 26,0 a 30,0%, e para *Eucalyptus*, de 21,0 até 34,0%. Este amplo intervalo é esperado uma vez que existem grandes variações entre a composição química de uma mesma espécie, e entre diferentes espécies, valores estes fundamentalmente dependentes por exemplo, da localização geográfica das plantas ou mesmo do clima onde são cultivadas (D'Almeida, 1988).

De acordo com os valores apresentados na Tabela 7 é verificado que o balanço de massas não alcança 100%, o que pode ser justificado pelo tempo de refluxo empregado durante a hidrólise da serragem, onde quantidades de açúcares não hidrolisados tenham permanecido junto com a lignina insolúvel, e ainda, alguns trímeros de celulose e polioses, os quais não são detectados durante a análise cromatográfica, podem também provocar a diminuição nos valores totais desses açúcares.

Os demais valores apresentados na Tabela 7 apresentam-se dentro do intervalo esperado, conforme relatado na literatura (D'Almeida, 1988; Bland, 1985; Fengel e Wegener, 1984).

4.2- Estudo do efeito do tamanho da amostra

Em trabalhos onde a técnica SFE é empregada, a elevada difusibilidade permite a utilização de amostras onde o tamanho e a forma são menos relevantes. Assim, foram realizadas polpações para verificar o estudo do efeito do tamanho empregando-se amostras de maiores dimensões com o intuito de comparar os diferentes processos de polpação (kraft e organossolve) com a técnica SFE.

4.2.1- Estudo do efeito do tamanho da amostra no Processo SFE de polpação

Para o estudo do efeito do tamanho da amostra, as condições utilizadas no processo SFE, foram escolhidas pelos seguintes motivos:

- $T = 170^{\circ}\text{C}$: Por ser uma temperatura eficiente já utilizada em estudos anteriores com SFE (Pasquini, 2004; Pimenta, 2002; Ferreira, 2001) e com o intuito de comparação, por ser esse valor também empregado no processo kraft;
- Co-solvente etanol/água (1:1/v:v): Devido à elevada produção de etanol no Brasil, por ser um solvente de baixo custo, não tóxico, por ter sido empregado em processos de polpação organossolve em escala comercial com essa mesma proporção (Pye e Lora, 1991) e também por já ter sido estudado anteriormente em processos SFE (Pasquini et al., 2005; Pimenta et al., 2001a; Pimenta et al., 2001b; Ferreira, 2001);
- Pressão = 400bar: No início da polpação, quando o reator é preenchido com o CO_2 líquido, sua pressão interna atinge o equilíbrio com a pressão

do torpedo (~65bar), e como o reator está praticamente cheio de co-solvente, o aquecimento até a temperatura de trabalho é suficiente para atingir 400bar, sendo por esse motivo fixada a pressão de trabalho nesse valor;

- Razão co-solvente/madeira = 8,0mL/g: Alguns estudos exploratórios utilizando SFE foram realizados com razão de 5,0mL/g, com cavacos industriais (Pimenta, 2002; Ferreira, 2001; Kiran e Balkan, 1994), assim como no processo kraft. Entretanto, por possuírem dimensões superiores às dos cavacos, os cubos de madeira não se transformam em polpa quando empregadas razões co-solvente/madeira inferiores a 8,0mL/g. Nestes casos, ocorre apenas uma pequena perda de massa relacionada à retirada de extrativos e água, fazendo-se necessário o emprego de uma maior proporção de co-solvente por grama de madeira;
- Tempo: O tempo escolhido foi de 1 hora, por ser relativamente curto (considerando tempos de processos de polpação) e por já ter sido previamente otimizado (Pasquini et al., 2005; Pimenta et al., 2001a).

Para as polpações realizadas com *Eucalyptus grandis*, a combinação de todas as condições reportadas anteriormente foi eficiente para a obtenção de polpa, tendo sido realizado o estudo das diferentes dimensões com esses respectivos valores. Entretanto, para as polpações de *Pinus taeda*, foi necessário elevar a temperatura para 190°C e o tempo para 90 minutos, uma vez que as condições citadas anteriormente não promovem a formação de polpa. Isto se justifica pela própria morfologia das madeiras de coníferas, fato esse melhor discutido a seguir.

Os resultados relativos ao estudo do efeito do tamanho da amostra de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*, obtidos em condições de elevada pressão estão apresentados nas Tabelas 8 e 9 respectivamente, onde todos os experimentos reportados foram realizados pelo menos em triplicata.

Tabela 8- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação SFE de *Eucalyptus grandis*. (170°C, 400 bar, 60 min, co-solvente etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).

Tamanho da amostra (cm)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
3,5 x 3,5 x 4,0	53,2	6,1	89,1
2,5 x 2,5 x 4,0	48,9	7,1	88,3
1,5 x 1,5 x 4,0	48,8	8,8	85,6
0,5 x 0,5 x 4,0	52,6	11,0	80,5
Cavacos	55,5	9,6	82,2
Serragem	54,4	10,7	80,4

Tabela 9- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação SFE de *Pinus taeda*. (190°C, 400 bar, 90 min, co-solvente etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).

Tamanho da amostra (cm)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
3,5 x 3,5 x 4,0	51,3	18,4	69,1
2,5 x 2,5 x 4,0	46,7	15,9	75,7
2,0 x 2,0 x 4,0	48,8	20,9	66,7
1,5 x 1,5 x 4,0	55,4	16,0	71,1
1,0 x 1,0 x 4,0	49,9	17,5	71,5
0,5 x 0,5 x 4,0	55,6	19,8	64,0
Cavacos	55,0	17,5	68,5
Serragem	49,8	12,8	79,1

O comportamento observado para os resultados de rendimento, teor de lignina residual e deslignificação obtidos nas polpações SFE das madeiras empregadas neste estudo confirma resultados relativos à maior facilidade de deslignificação das madeiras de folhosas, as quais apresentam menores teores de lignina residual, apesar do maior tempo de reação empregado na polpação da madeira de *Pinus taeda*.

As tendências observadas quanto ao efeito do tamanho da amostra foram semelhantes para as duas madeiras estudadas ainda que para as amostras de *Eucalyptus grandis* o aumento das dimensões dos blocos de madeira levou sempre à

produção de polpas com menores teores de lignina residual. Os cavacos industriais empregados nas polpações SFE apresentaram comportamento ligeiramente melhor que o esperado, considerando-se a espessura dos mesmos. No caso particular da polpação SFE de *Pinus taeda*, os melhores resultados foram obtidos com as amostras na forma de serragem.

As Figuras 15 e 16 apresentam em forma de gráficos de barra os resultados reportados nas Tabelas 8 e 9, para as polpações SFE das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*, respectivamente.

Figura 15- Resultados obtidos na polpação SFE de *Eucalyptus grandis*.

Figura 16- Resultados obtidos na polpação SFE de *Pinus taeda*.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 15 é possível perceber que as polpas obtidas a partir das amostras com maiores dimensões foram as que apresentaram menores teores de lignina residual e maiores extensões de deslignificação. Ao observar os resultados apresentados para a polpa obtida a partir da amostra de *Eucalyptus grandis* com seção quadrada igual a 3,5 x 3,5 cm é possível perceber que essa polpa apresentou um elevado rendimento (quando comparada com as demais polpas da mesma espécie) e menor teor de lignina residual, indicando, portanto, uma maior conservação de celulose e polioses.

A análise comparativa destes resultados indica que o rendimento de polpa é menos sensível (em termos percentuais) ao uso de elevadas pressões, enquanto o oposto é observado para o teor de lignina residual. Esta análise encontra como exceção o comportamento observado no tratamento da serragem de *Pinus taeda* que apresentou o menor teor de lignina residual com rendimento superior ao observado para as amostras de maiores dimensões.

4.2.2- Estudo do efeito do tamanho da amostra no Processo Kraft de polpação

As mesmas condições adotadas pela indústria de papel empregando o processo kraft, relatadas anteriormente no item 3.5 do Procedimento Experimental, também foram utilizadas neste trabalho para verificar a influência do tamanho da amostra no processo de polpação. As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados obtidos quando empregadas as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*, respectivamente. Nestes casos, as polpações kraft realizadas com blocos das duas diferentes espécies de madeira produziram resultados muito pouco eficientes. Para

os blocos de madeira com seção quadrada superior a 0,5 x 0,5 cm, as polpas apresentaram grande quantidade de rejeitos e os valores reportados referem-se a valores médios ponderais obtidos a partir das amostras depuradas e dos correspondentes rejeitos. Todos os experimentos foram realizados pelo menos em triplicata.

Tabela 10- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação kraft de *Eucalyptus grandis*. (170°C, 180min, álcali ativo 14%, sulfeto 25%, razão licor/amostra = 5,0 mL/g).

Tamanho da amostra (cm)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
3,5 x 3,5 x 4,0	59,7	23,0	53,8
2,5 x 2,5 x 4,0	60,0	26,4	46,7
1,5 x 1,5 x 4,0	55,5	20,5	61,7
0,5 x 0,5 x 4,0	48,1	2,3	96,3
Cavacos	57,8	3,1	94,0
Serragem	35,6	1,7	98,0

Tabela 11- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação kraft de *Pinus taeda*. (170°C, 210min, álcali ativo 20%, sulfeto 25%, razão licor/amostra = 5,0mL/g).

Tamanho da amostra (cm)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
3,5 x 3,5 x 4,0	60,0	22,0	56,7
2,5 x 2,5 x 4,0	59,7	22,7	55,6
2,0 x 2,0 x 4,0	56,4	17,5	67,6
1,5 x 1,5 x 4,0	55,4	15,8	71,3
1,0 x 1,0 x 4,0	49,6	10,1	83,6
0,5 x 0,5 x 4,0	45,0	4,4	93,5
Cavacos	43,3	4,7	93,3
Serragem	43,7	3,8	94,6

Os dados obtidos para as polpações kraft dos blocos de madeira para as duas espécies ensaiadas neste estudo mostram que o aumento das dimensões das amostras levou, em geral, a um aumento do rendimento em polpa. Ainda, para as duas madeiras estudadas, o aumento das dimensões dos blocos levou também a um aumento nos teores de lignina residual. Comportamento este oposto ao observado para os tratamentos SFE realizados, indicando o quanto o processo kraft é sensível às dimensões das amostras empregadas na polpação. Para as amostras de menores dimensões (blocos de 0,5 x 0,5 cm, cavacos industriais e serragem), a eficiência do

processo kraft se manifesta de forma acentuada. As polpas obtidas nestas condições apresentaram os menores teores de lignina residual e as maiores extensões de deslignificação, dentre todas as polpações ensaiadas neste trabalho.

É possível perceber também, que semelhante às polpas obtidas no processo SFE, as polpas kraft de *Eucalyptus grandis* também apresentam menores teores de lignina residual que as polpas obtidas de *Pinus taeda*. Essa diferença também ocorre no processo de polpação kraft empregado industrialmente e realizado com cavacos industriais, uma vez que as diferenças químicas dessas duas espécies são muito importantes, com as folhosas apresentando, em geral, menor teor de lignina e maior teor de xilanas que as coníferas. Um outro fator importante, é que as folhosas sofrem deslignificação mais rapidamente que as coníferas pelo fato das respectivas ligninas apresentarem diferenças nas suas correspondentes estruturas (ligninas guaiacila e siringila). As folhosas apresentam vasos, o que permite uma melhor penetração e fluxo de líquidos para o interior dos cavacos. Adicionalmente, a menor eficiência destes processos quando empregadas amostras de *Pinus taeda*, pode estar relacionada com as condições ácidas dos processos SFE de polpação, as quais podem levar a uma maior ocorrência de reações de condensação envolvendo ligninas contendo unidades guaiacila (Sarkanen, 1990; D’Almeida, 1988).

As Figuras 17 e 18 correspondem aos resultados reportados nas Tabelas 10 e 11 para o tratamento kraft das duas espécies de madeira ensaiadas neste trabalho.

Figura 17- Resultados obtidos na polpação kraft de *Eucalyptus grandis*.

Figura 18- Resultados obtidos na polpação kraft de *Pinus taeda*.

A análise dos gráficos apresentados nas Figuras 17 e 18 revela mais claramente a mudança acentuada de comportamento provocada pela variação das dimensões das amostras. A passagem de 0,5 x 0,5 cm e cavaco industrial para as amostras de maiores dimensões é acompanhada por um aumento acentuado no teor de lignina residual e pelo aumento (menos pronunciado) nos rendimentos das polpações.

4.2.3- Estudo do efeito do tamanho da amostra no Processo Organossolve de polpação

As condições adotadas para verificar o estudo do efeito do tamanho da amostra empregando o processo organossolve foram escolhidas pelos seguintes motivos:

- $T = 190^{\circ}\text{C}$, etanol/água (1:1/v:v), tempo de reação = 3 horas (após aquecimento) e $P \sim 21\text{bar}$: condições escolhidas com o intuito de comparação com o processo ALCELL® de polpação, o qual já foi implantado industrialmente com capacidade de produção de 300 toneladas de polpa por dia;
- Razão madeira/licor (8,0mL/g): mesma proporção empregada nas polpações SFE/ CO_2 , também com intuito de comparação.

Além de ser o mesmo solvente empregado no processo ALCELL® de polpação, o etanol foi adotado como solvente orgânico a ser empregado nas polpações organossolve por ser miscível em água e também por outras vantagens, já relatadas anteriormente no item 4.2.1. Os resultados obtidos no estudo do efeito do tamanho da amostra de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* para o processo organossolve de polpação estão apresentados nas Tabelas 12 e 13 respectivamente.

Tabela 12- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação organossolve de *Eucalyptus grandis*. (190°C , 180 min, etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).

Tamanho da amostra (cm)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
3,5 x 3,5 x 4,0	53,8	17,0	69,2
2,5 x 2,5 x 4,0	58,8	21,9	56,6
1,5 x 1,5 x 4,0	50,6	13,8	76,5
0,5 x 0,5 x 4,0	47,8	6,4	89,7
Cavacos	46,4	7,9	87,7
Serragem	48,1	8,4	86,4

Tabela 13- Estudo do efeito do tamanho da amostra na polpação organossolve de *Pinus taeda*. (190°C, ~21 bar, 180 min, etanol/água (1:1/v:v), razão licor/amostra = 8,0 mL/g).

Tamanho da amostra (cm)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
3,5 x 3,5 x 4,0	64,3	26,1	45,0
2,5 x 2,5 x 4,0	62,5	30,6	37,3
1,5 x 1,5 x 4,0	67,4	25,7	43,2
0,5 x 0,5 x 4,0	60,5	25,9	48,6
Cavacos	63,7	21,0	56,1
Serragem	52,2	20,7	64,6

O comportamento observado para os resultados de rendimento, teor de lignina residual e deslignificação obtidos nas polpações organossolve das madeiras empregadas neste estudo confirma resultados já apresentados com o uso dos outros diferentes processos de polpação reportados anteriormente (SFE e kraft), onde foi verificado que independente do processo de polpação empregado, as polpas obtidas de *Eucalyptus grandis* apresentam menores teores de lignina residual que as polpas obtidas de *Pinus taeda* (apesar do mesmo tempo de reação empregado) em função das diferenças químicas apresentadas por estas duas espécies. Ademais, o processo organossolve de polpação não se mostra eficiente para o emprego de madeiras de coníferas, devido à maior dificuldade e não seletividade de deslignificação destas frente as madeiras de folhosas, e também, pela grande tendência da lignina de madeiras de coníferas sofrer reações de condensação intermoleculares (McDonough, 1993).

As tendências observadas quanto ao efeito do tamanho da amostra foram semelhantes para as duas espécies estudadas. Nos dois casos, o aumento das dimensões dos blocos de madeira levou à produção de polpas com maiores teores de lignina residual (exceto para as amostras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* com seções quadradas iguais a 2,5 x 2,5 cm, as quais apresentaram os maiores teores de lignina residual dentro da comparação na mesma espécie). Este comportamento é semelhante ao observado no processo kraft, e oposto ao observado para os

tratamentos SFE realizados, indicando o quanto os processos kraft e organossolve são sensíveis às dimensões das amostras empregadas nas polpações (ainda que o processo kraft se apresente mais sensível às dimensões das amostras que o processo organossolve). O melhor resultado foi obtido com as amostras de seção quadrada 0,5 x 0,5 cm para a madeira de *Eucalyptus grandis*. Para os experimentos realizados com a madeira de *Pinus taeda*, observa-se que a extensão de deslignificação foi muito pequena e o teor de lignina residual nas polpas caiu pouco se comparado com o teor de lignina presente na madeira de *Pinus taeda* em sua composição original (30,5%), confirmando a ineficiência do processo organossolve no tratamento de madeiras de coníferas.

O aumento das dimensões das amostras levou também a um aumento do rendimento em polpa. Para as amostras de *Eucalyptus grandis* de menores dimensões (blocos de 0,5 x 0,5 cm, cavacos industriais e serragem), o processo organossolve se manifestou de forma mais eficiente. As polpas obtidas nestas condições apresentaram os menores teores de lignina residual e as maiores extensões de deslignificação (dentro da comparação neste processo), com rendimentos consideráveis. As Figuras 19 e 20 apresentam em forma de gráficos de barras os resultados reportados nas Tabelas 12 e 13 respectivamente.

Figura 19- Resultados obtidos na polpação organossolve de *Eucalyptus grandis*.

Figura 20- Resultados obtidos na polpação organossolve de *Pinus taeda*.

De acordo com esses resultados é possível perceber que as polpas obtidas a partir das amostras com maiores dimensões foram as que apresentaram maiores teores de lignina residual e menores extensões de deslignificação. Para a madeira de *Eucalyptus grandis*, é observado um aumento no rendimento à medida em que há o aumento das dimensões das amostras (com exceção da amostra de seção quadrada 2,5 x 2,5 cm a qual apresentou o maior valor de rendimento dentre as amostras de *Eucalyptus grandis* neste estudo). Para a madeira de *Pinus taeda*, a menor dimensão (serragem) apresentou o menor rendimento como consequência da maior extensão de deslignificação.

4.2.4- Distribuição de lignina residual no Processo SFE

Além dos resultados já apresentados na literatura, alguns dos quais citados na introdução deste trabalho, para justificar a importância e o papel das dimensões dos cavacos industriais na eficiência da polpação kraft, serão apresentados a seguir resultados particulares do processo de polpação SFE. Conforme observado nas tabelas e gráficos anteriormente apresentados (Tabelas 8 e 9 e Figuras 15 e 16), a

polpação SFE se mostrou mais efetiva com o uso de amostras de maiores dimensões, particularmente para a madeira de *Eucalyptus grandis*.

Por meio de uma inspeção visual, foi observado que as amostras de maiores dimensões, quando retiradas do reator, apresentaram diferença de cor nas diferentes regiões do mesmo cubo de madeira (maior deposição nas regiões periféricas dos blocos de madeira), sugerindo uma distribuição não uniforme de lignina, principalmente para as amostras de *Pinus taeda*. Diante desta observação e visando determinar a dinâmica do processo de deslignificação SFE, foram realizadas determinações de lignina residual em diferentes regiões de um mesmo bloco de madeira, conforme indicado na Figura 21.

Figura 21- Esquema dos cortes realizados para o estudo da polpação SFE em diferentes partes de um mesmo bloco de madeira. (a) *Eucalyptus grandis* e (b) *Pinus taeda*.

Foram realizadas polpações de blocos de madeira de *Eucalyptus grandis* com seção quadrada de 3,5 x 3,5 cm, nas mesmas condições relatadas na Tabela 8, e para blocos de madeira de *Pinus taeda* com 2,5 x 2,5 cm de seção quadrada nas condições apresentadas na Tabela 9. Após o término das reações, os blocos de madeira residual foram retirados do reator e cortados em diferentes pedaços para se observar e

determinar o conteúdo de lignina residual presente nas diferentes partes de uma mesma amostra.

A divisão dos blocos foi realizada considerando-se as diferentes áreas expostas ao licor de cozimento nas diferentes regiões estudadas. A região 1 apresenta apenas uma pequena região das faces inferior e superior expostas ao licor de cozimento. As regiões 2 e 3 apresentam, além da pequena contribuição das faces inferior e superior, uma ou duas faces longitudinais expostas ao licor, respectivamente. O valor do teor de lignina residual obtido para as polpas das regiões 1, 2 e 3 de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* estão apresentados na Tabela 14, a seguir.

Tabela 14- Valores de lignina residual para as polpas obtidas em diferentes regiões dos blocos de madeira empregando polpação SFE. Ver Figura 21 para atribuição das regiões.

Região	Lignina Klason (%)	
	<i>Pinus taeda</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>
1	13,1	6,3
2	19,0	6,3
3	21,8	6,6

Os teores de lignina residual para a madeira de *Eucalyptus grandis* foram praticamente iguais nas três regiões estudadas e muito menores que os observados para a madeira de *Pinus taeda*. A madeira de conífera apresentou não somente maiores teores de lignina residual, mas também uma maior heterogeneidade na distribuição desta lignina. O menor valor de lignina residual obtido na região central do bloco confirma o resultado da inspeção visual da amostra que indicava ser esta a região mais clara. O acúmulo de lignina na região periférica do bloco é consequência da baixa qualidade da mistura solvente (água/etanol/dióxido de carbono) e do deslocamento radial da lignina solubilizada para a periferia da amostra quando se dá

a despressurização do equipamento. A região 3 apresenta um maior conteúdo de lignina residual, quando comparada à região 2, como consequência de uma maior área de contato com o licor de cozimento. Este fenômeno não é observado para as amostras de *Eucalyptus* devido à presença de vasos. As dimensões e a quantidade de vasos expõe as três diferentes regiões (1, 2 e 3) a uma mesma área de contato com o licor de cozimento.

4.3- Análise das polpas obtidas nos diferentes processos de polpação

4.3.1- Composição de polissacarídeos nas polpas

As polpas obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra (processos SFE, kraft e organossolve) tiveram a composição de polissacarídeos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O processo consiste em submeter os polissacarídeos a um tratamento ácido que promove a hidrólise tanto da celulose quanto das polioses, de maneira a obter uma solução de açúcares que, uma vez quantificados por análise cromatográfica, permite a determinação dos teores originais de celulose e polioses nas polpas.

Neste procedimento, as massas de glicose, celobiose e hidroximetilfurfural, proporcionais às áreas obtidas nos cromatogramas dos padrões, foram convertidas em celulose. Da mesma forma, as massas de xilose, arabinose e furfural foram convertidas em polioses, e a massa de ácido acético, convertida em grupos acetila. As massas obtidas foram divididas pela massa seca do material inicial e

multiplicadas pelos fatores de conversão. Os fatores de conversão de glicose, celobiose e hidroximetilfurfural para a celulose são 0,90, 0,95 e 1,37 respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a polioses, empregando-se o fator 0,88 e para o furfural o fator é de 1,29. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetila é 0,72. A Figura 22 apresenta os cromatogramas dos padrões utilizados nas análises.

Figura 22- Cromatogramas dos padrões utilizados nas análises dos polissacarídeos das polpas em estudo. **A-** Determinação de celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico e ácido acético, **B-** Determinação de furfural e hidroximetilfurfural.

A partir dos resultados obtidos nestas análises cromatográficas e considerando o teor de cinzas e de lignina residual total (lignina Klason solúvel + lignina Klason insolúvel), foi possível efetuar o balanço de massas com a finalidade de conhecer a composição química das polpas em estudo.

As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam a composição química das madeiras utilizadas (*Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*) e das polpas obtidas nos processos SFE, kraft e organossolve. Cabe ressaltar que para os blocos de madeira com seção quadrada superior a 0,5 cm, as polpas obtidas no processo kraft apresentaram grande quantidade de rejeitos, e os valores reportados referem-se a valores médios ponderais obtidos a partir das amostras depuradas e dos correspondentes rejeitos.

Tabela 15- Composição química das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* e das polpas obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra utilizando o processo SFE.

Tamanho da amostra (cm)		Lignina Total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)
<i>Eucalyptus grandis</i>	3,5 x 3,5 x 4,0	6,1	79,1	4,1
	2,5 x 2,5 x 4,0	7,1	78,7	4,2
	1,5 x 1,5 x 4,0	8,8	75,2	4,6
	0,5 x 0,5 x 4,0	11,0	73,0	4,9
	Cavacos	9,6	73,1	5,5
	Serragem	10,7	77,3	5,3
	Madeira bruta	26,5	47,5	16,4
<i>Pinus taeda</i>	3,5 x 3,5 x 4,0	18,4	63,0	7,6
	2,5 x 2,5 x 4,0	15,9	68,0	8,7
	2,0 x 2,0 x 4,0	20,9	63,2	7,6
	1,5 x 1,5 x 4,0	16,0	67,1	8,7
	1,0 x 1,0 x 4,0	17,5	65,2	8,4
	0,5 x 0,5 x 4,0	19,8	63,7	9,2
	Cavacos	17,5	59,0	8,1
	Serragem	12,8	74,4	7,0
	Madeira bruta	28,8	44,1	20,4

Tabela 16- Composição química das polpas de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra utilizando o processo kraft.

Tamanho da amostra (cm)		Lignina Total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)
<i>Eucalyptus grandis</i>	3,5 x 3,5 x 4,0	23,0	62,1	6,3
	2,5 x 2,5 x 4,0	26,5	58,3	7,7
	1,5 x 1,5 x 4,0	20,5	63,9	9,3
	0,5 x 0,5 x 4,0	2,3	79,9	13,7
	Cavacos	3,1	71,8	13,8
	Serragem	1,7	78,4	13,5
<i>Pinus taeda</i>	3,5 x 3,5 x 4,0	22,4	58,3	14,3
	2,5 x 2,5 x 4,0	22,7	53,4	14,7
	2,0 x 2,0 x 4,0	17,5	58,8	14,2
	1,5 x 1,5 x 4,0	15,8	60,7	14,0
	1,0 x 1,0 x 4,0	10,1	66,8	14,9
	0,5 x 0,5 x 4,0	4,4	73,9	16,1
	Cavacos	4,7	72,6	15,3
	Serragem	3,8	73,3	14,9

Tabela 17- Composição química das polpas de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* obtidas no estudo da influência do tamanho da amostra utilizando o processo organossolve.

Tamanho da amostra (cm)		Lignina Total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)
<i>Eucalyptus grandis</i>	3,5 x 3,5 x 4,0	17,0	71,0	4,5
	2,5 x 2,5 x 4,0	21,9	69,0	2,6
	1,5 x 1,5 x 4,0	13,8	77,9	3,1
	0,5 x 0,5 x 4,0	6,4	82,4	3,0
	Cavacos	7,9	83,5	4,4
	Serragem	8,4	85,0	0,3
<i>Pinus taeda</i>	3,5 x 3,5 x 4,0	26,1	57,6	9,8
	2,5 x 2,5 x 4,0	30,6	50,9	11,3
	1,5 x 1,5 x 4,0	25,7	56,2	9,4
	0,5 x 0,5 x 4,0	25,9	57,2	9,2
	Cavacos	21,0	61,0	9,9
	Serragem	20,7	67,0	4,7

Os valores de lignina total reportados nas Tabelas 15, 16 e 17 são referentes aos teores de lignina Klason insolúvel somados aos teores de lignina Klason solúvel. Os teores de lignina solúvel foram obtidos a partir da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta, técnica esta bastante adequada para análise quantitativa da lignina em solução. Devido a natureza aromática dessa macromolécula é possível obter um espectro de UV, que para a lignina, apresenta duas regiões de máximo bem definidas, com absorções em $\lambda = 215$ nm e $\lambda = 280$ nm. Com o emprego desta técnica, foi possível a obtenção dos valores das absorções nessas regiões e as correspondentes concentrações de lignina solúvel para algumas amostras de polpa, tendo sido observadas percentagens muito baixas de lignina nestas soluções analisadas (entre 0 e 0,02%). Devido à baixa concentração de lignina em solução, esta análise não foi empregada para todas as amostras, assumindo-se o valor de lignina total como sendo o valor de lignina Klason insolúvel presente nas polpas.

Comportamento semelhante ao apresentado para o balanço de massa das polpas caracterizadas neste estudo também foi observado para as serragens das madeiras. O balanço de massas não alcança 100%, o que pode ser justificado pelo

tempo de refluxo empregado durante a hidrólise das polpas, onde quantidades de açúcares não hidrolisados tenham permanecido junto com a lignina insolúvel, e ainda, alguns trímeros de celulose e polioses, os quais não são detectados durante a análise cromatográfica, podem também provocar a diminuição nos valores totais desses açúcares.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17, é possível observar que nas polpas de *Pinus taeda*, obtidas das polpações SFE e organossolve, houve maior preservação de polioses (apesar de a madeira de *Pinus taeda* possuir maior teor de polioses) que nas polpas de *Eucalyptus grandis*, obtidas por essas mesmas técnicas, o que indica ter havido maior ocorrência de reações de hidrólise nas polpações de *Eucalyptus grandis*. Entretanto, para o processo kraft, apenas as amostras de *Eucalyptus grandis* com dimensões iguais ou superiores a 1,5 x 1,5 cm apresentam o mesmo comportamento. Observando os valores obtidos para os teores de celulose, é possível observar que a preservação desta é superior à das polioses, indicando que as reações de hidrólise ocorrem preferencialmente com o envolvimento de polioses. As Figuras 23 e 24 apresentam a variação dos teores de celulose e polioses em função do tamanho das amostras comparando os três diferentes processos em estudo no presente trabalho.

Figura 23- Variação do teor de celulose (A) e polioses (B) em função do tamanho das amostras de *Eucalyptus grandis*.

Figura 24- Variação do teor de celulose (**A**) e políoses (**B**) em função do tamanho das amostras de *Pinus taeda*.

De acordo com a Figura 24 A, com exceção à amostra cavacos/SFE, todas as demais dimensões empregadas na polpação organossolve apresentaram polpas com teores de celulose inferiores aos demais processos em estudo (kraft e SFE). Ao observar a Figura 23 A, é possível verificar que todas as polpas organossolve de *Eucalyptus grandis* apresentaram maiores teores de celulose que as polpas kraft obtidas da mesma espécie e com as mesmas dimensões. Entretanto, para as maiores dimensões (3,5 x 3,5 cm e 2,5 x 2,5 cm), as polpas organossolve de *Eucalyptus grandis* apresentam menores teores de celulose frente às polpas obtidas com as mesmas dimensões no processo SFE. Para as demais dimensões, o processo organossolve também supera o SFE em relação ao teor de celulose nas polpas. Com exceção aos blocos de 1,0 x 1,0 cm de *Pinus taeda*, 0,5 x 0,5 cm de ambas as espécies e às amostras de cavacos de *Pinus taeda*, as amostras de maiores dimensões obtidas na polpação SFE apresentaram polpas com maiores teores de celulose que as obtidas na polpação kraft. Já para as amostras de serragem das duas espécies (nas polpações kraft e SFE), as polpas obtidas apresentaram apenas uma pequena diferença nos teores de celulose obtidos.

Considerando os teores de celulose apresentados para as amostras obtidas, pode-se perceber que os valores apresentados refletem também as variações nos

teores de polioses e lignina, ou seja, quanto maior a porcentagem de celulose obtida em relação à amostra original (serragem das espécies de madeira), maior é a perda da fração de polioses durante o processo de polpapação, devido as reações de hidrólise favorecerem preferencialmente a degradação de grande parte da fração de polioses. As Figuras 23 B e 24 B apresentam uma melhor visualização do comportamento das polioses frente aos diferentes tamanhos de amostras e diferentes processos de polpação em estudo. A partir dessas figuras, é possível observar que no processo organossolve, todas as amostras de *Eucalyptus grandis* apresentam baixo teor de polioses (valores iguais ou inferiores a 4,5%) confirmando a degradação das polioses nestas polpas.

Para o processo SFE, em geral, os teores de polioses apresentam a mesma tendência dos teores de lignina residual e comportamento contrário aos teores de celulose. Para o processo kraft, as menores dimensões das amostras de *Eucalyptus grandis* (serragem, cavacos e 0,5 x 0,5cm) apresentaram maior preservação tanto de polioses quanto de celulose com menores teores de lignina residual. Para as maiores dimensões, há um aumento acentuado nos teores de lignina residual acompanhado de ligeira queda nos teores de celulose e polioses. As amostras de *Pinus taeda* obtidas pelo processo kraft seguem o mesmo comportamento (ainda que menos acentuado) das amostras de *Eucalyptus grandis*.

Comparando-se os três processos, foi possível constatar a tendência de que os maiores teores de celulose são obtidos quando utilizadas amostras de menores tamanhos para a técnica organossolve e de maior tamanho com a técnica SFE, e dentre todas as amostras obtidas por essas técnicas, a que possui seção quadrada de 3,5cm/SFE e a 0,5cm/organossolve (*Eucalyptus grandis*) foram as que apresentaram menores teores de lignina residual com maior preservação de celulose, e

considerando os teores de holocelulose (celulose + polioses), a de seção quadrada 3,5cm/SFE apresentou o maior valor dentre as demais polpas SFE e organossolve analisadas, evidenciando um elevado rendimento de polpa. No processo kraft, para as amostras de menores dimensões (blocos de 0,5 x 0,5 cm de seção quadrada, cavacos industriais e serragem) a eficiência se manifesta de forma acentuada. As polpas obtidas nestas condições apresentaram os menores teores de lignina residual e as maiores extensões de deslignificação dentre todas as polpações ensaiadas neste trabalho.

4.4- Análise das polpas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve de polpação

Dentre os experimentos realizados para o estudo do tamanho da amostra nos diferentes processos de polpação (SFE, kraft e organossolve), foram escolhidas as condições onde foram empregados blocos de 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada (melhor resultado para as polpas SFE) e cavacos (por serem utilizados atualmente na indústria), as quais representam os melhores resultados em termos de rendimento, lignina residual e extensão de deslignificação. Foram realizadas 8 repetições desses experimentos para cada espécie (*Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*), para cada tamanho de amostra (cavacos e 3,5 x 3,5 cm) e para cada processo (SFE e organossolve) para a obtenção de maior massa de polpa, com a finalidade de preparar folhas teste para a realização de posteriores ensaios mecânicos. Essas amostras foram caracterizadas e os resultados comparados com os apresentados por polpas kraft obtidas pela indústria (*Pinus* e *Eucalyptus*), uma vez que as polpas kraft obtidas

pelos cubos de madeira de 3,5 x 3,5 cm apresentaram elevada porcentagem de rejeitos, não servindo como um efetivo parâmetro de comparação.

As polpas obtidas foram depuradas e branqueadas, e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20 a seguir. A amostra *Pinus taeda*/organossolve/3,5cm apresenta apenas resultados referentes a rendimento bruto, teor de lignina residual, polioses e extensão de deslignificação referentes à “polpa bruta” (Tabela 18) uma vez que essa amostra não produziu polpas, não sendo então realizada a sua depuração e conseqüentemente, o seu branqueamento.

Tabela 18- Valores de rendimento bruto, polioses, lignina residual e deslignificação para as **polpas brutas** obtidas nos processos de polpação SFE/CO₂ e organossolve utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostras	Rendimento bruto (%)	Klason (%)	Polioses (%)	Deslignificação (%)
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	48,2	6,1	4,8	90,1
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	67,4	17,0	8,4	61,4
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	53,8	17,0	4,5	69,2
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	46,4	7,9	4,4	87,7
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	51,3	18,4	7,6	69,1
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	58,6	17,9	10,8	65,6
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	64,3	26,1	9,8	45,0
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	63,7	21,0	9,9	56,1

Tabela 19- Valores de rendimento depurado, polioses, lignina residual, deslignificação e número Kappa para as **polpas depuradas** obtidas nos processos de polpação SFE/CO₂ e organossolve utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostras	Rendimento depurado (%)	Klason (%)	Polioses (%)	Deslignificação (%)	Número Kappa
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	47,9	6,3	4,7	89,8	31,3
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	39,1	15,3	7,9	79,9	45,4
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	53,8	11,3	4,2	79,5	40,9
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	46,4	7,0	4,3	89,1	35,0
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	42,2	14,6	8,3	79,8	68,7
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	22,0	16,0	10,4	88,5	75,5
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	-	-	-	-	-
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	27,7	20,6	10,5	81,3	83,1

Tabela 20- Valores de rendimento, polioses, lignina residual, deslignificação e número Kappa para as **polpas branqueadas** obtidas nos processos de polpação SFE/CO₂ e organossolve utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostras	Rendimento (%)	Klason (%)	Polioses (%)	Deslignificação (%)	Número Kappa
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	86,0	1,3	4,7	96,2	6,0
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	82,4	6,0	8,1	83,4	22,4
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	73,9	8,3	4,0	79,3	23,1
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	80,1	1,3	3,9	96,5	7,5
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	78,1	3,4	8,7	91,3	11,6
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	81,6	6,8	11,9	81,8	19,8
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	-	-	-	-	-
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	75,5	8,6	10,3	78,7	26,5

Os valores de Número Kappa expressos na Tabela 19, para as polpas depuradas, foram determinados para serem utilizados nos cálculos da quantidade de dióxido de cloro (Equação 5) a ser empregada no estágio de branqueamento.

Comparando os valores de rendimento bruto e rendimento depurado, pode-se perceber que as polpas de *Eucalyptus grandis* obtidas da polpação SFE com seção quadrada 3,5 x 3,5 cm, e as obtidas da polpação organossolve com seção quadrada de 3,5 x 3,5 cm e com cavacos, não apresentaram diferença entre os valores de rendimento bruto e depurado, uma vez que a quantidade de rejeitos foi mínima ou não existiu. Os valores de lignina Klason também se apresentaram os mesmos, com exceção da polpa de *Eucalyptus grandis* obtida do processo organossolve com o uso da amostra com dimensão 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada. Essa queda no valor da lignina residual (de 17,0% para 11,3%) pode ser devido à pequena amostragem de madeira utilizada para a polpação e posteriormente para a determinação do teor de lignina Klason.

Para as demais amostras apresentadas nas Tabelas 18 e 19, há uma maior queda nos valores de rendimento depurado comparados com os valores de rendimento bruto, seguidos também de uma queda nos teores de lignina residual e

conseqüente melhora na deslignificação. Esse comportamento é conseqüência da retenção de material fibroso (rejeitos) no depurador, material este que não foi totalmente transformado em polpa e que possui maior quantidade de lignina em sua estrutura, provocando o aumento dos teores de lignina residual na polpa antes da depuração. Com a separação desse material, ocorre a redução da quantidade de lignina na polpa resultante (uma vez que todo o material sofreu cozimento) e conseqüentemente, o aumento da extensão de deslignificação. Os teores de polioses das polpas antes e após o estágio de depuração não apresentaram diferenças significativas, permanecendo constantes.

A determinação do conteúdo de lignina nas polpas branqueadas teve como objetivo analisar a branqueabilidade dessas polpas obtidas nos diferentes processos, uma vez que as amostras apresentam diferentes teores de lignina residual. Já a determinação do teor de polioses nas polpas depuradas e branqueadas teve como objetivo analisar o quanto o processo de branqueamento afeta a fração de polioses e celulose presentes nas polpas. A Figura 25 apresenta em gráficos de barras os valores de Número Kappa e percentagem de polioses das polpas depuradas e branqueadas. A nomenclatura das polpas obtidas a partir das diferentes madeiras e em diferentes tamanhos foi abreviada na Figura 25 para melhor visualização, e significa respectivamente: **E/SFE/3,5** – *Eucalyptus grandis*, polpação SFE, tamanho 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada; **E/SFE/C** - *Eucalyptus grandis*, polpação SFE, tamanho cavaco; **E/O/3,5** - *Eucalyptus grandis*, polpação organossolve, tamanho 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada; **E/O/C** - *Eucalyptus grandis*, polpação organossolve, tamanho cavaco; **P/SFE/3,5** - *Pinus taeda*, polpação SFE, tamanho 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada; **P/SFE/C** - *Pinus taeda*, polpação SFE, tamanho cavaco; **P/O/C** - *Pinus taeda*, polpação organossolve, tamanho cavaco.

Figura 25- Variação do teor de polioses e do Número Kappa nas polpas em função do tamanho das amostras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

De acordo com a Figura 25, é possível verificar que o teor de polioses não sofreu variação se comparados os valores correspondentes aos teores de polioses das polpas depuradas e das polpas branqueadas, o que comprova que houve preservação da fração de polissacarídeos nas polpas e como consequência, que o branqueamento não proporcionou a ocorrência de reações de hidrólise desses polissacarídeos. Para se fazer uma comparação direta do quanto diminuiu o teor de lignina residual nas polpas branqueadas, foi feita a seguinte relação:

$$\text{Redução do Kappa} = \text{Kappa polpa depurada} / \text{Kappa polpa branqueada} \quad \text{Equação 7}$$

Obtém-se então um valor característico para cada amostra em estudo onde é possível comparar diretamente o quanto cada polpa foi branqueada. Os valores obtidos por esta razão (redução do Kappa) encontram-se na Tabela 21 a seguir. Como critério de comparação, todas essas análises de caracterização também foram realizadas para polpas kraft obtidas da indústria (*Eucalyptus* e *Pinus*) e os resultados serão reportados a seguir.

Tabela 21- Valores de Número Kappa das polpas depuradas, branqueadas e razão entre esses valores.

Amostras	Número Kappa Polpas depuradas	Número Kappa Polpas branqueadas	Razão (Redução do Kappa)
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	31,3	6,0	5,2
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	45,4	22,4	2,0
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	40,9	23,1	1,8
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	35,0	7,5	4,7
<i>Eucalyptus</i> /Polpa kraft/indústria	14,2	7,0	2,0
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	68,7	11,6	5,9
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	75,5	19,8	3,8
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	-	-	-
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	83,1	26,5	3,1
<i>Pinus</i> /Polpa kraft/indústria	54,0	19,6	2,8

Comparando os valores apresentados na Tabela 21 é possível observar que as polpas de maiores dimensões (3,5 x 3,5 cm de seção quadrada) obtidas na técnica SFE tanto para a madeira de *Eucalyptus grandis* quanto para a madeira de *Pinus taeda* são mais facilmente branqueadas que as demais polpas, apresentando o Número Kappa reduzido 5,2 e 5,9 vezes respectivamente (de 31,3 para 6,0 e de 68,7 para 11,6). Entretanto, as amostras que se apresentaram mais resistentes ao branqueamento, foram as obtidas da madeira de *Eucalyptus grandis* pela polpação SFE com o tamanho cavaco (redução do Kappa em 2,0 vezes), pela polpação organossolve com o tamanho 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada (redução do Kappa em 1,8 vezes) e a polpa kraft de *Eucalyptus* indústria podendo esse comportamento ser atribuído às diferenças estruturais presentes nos fragmentos de lignina residual nas polpas (fragmentos estes difíceis de serem removidos uma vez que os diferentes processos podem gerar diversos tipos de lignina residual) e/ou à distribuição diferenciada da lignina residual nas fibras. A dificuldade de remoção da lignina residual sem a degradação dos polissacarídeos pode estar associada às extensivas reações de condensação sofridas durante o processo de polpação, o que dificulta a solubilização desta lignina no licor e o fato da lignina residual poder estar fortemente

adsorvida sobre as fibras ou ligada covalentemente aos carboidratos, o que também dificulta a sua remoção (Lindner e Wegener, 1989).

As polpas branqueadas em estudo foram analisadas quanto à alvura, cristalinidade, grau de polimerização, morfologia das fibras e foram realizados ensaios físico-mecânicos em folhas teste preparadas a partir das mesmas. Esses resultados serão reportados a seguir.

4.4.1- Grau de polimerização

Também conhecido como DP (*degree of polymerization*), o grau de polimerização é uma grandeza que está associada ao número de moléculas de glicose que constituem a cadeia de celulose e, portanto, pode ser relacionado à sua massa molecular.

As medidas do grau de polimerização expressam valores médios uma vez que a fibra é constituída por uma mistura de moléculas de celulose de diferentes tamanhos e mesmo para a celulose ainda presente no tecido vegetal, há uma grande variação no tamanho da cadeia molecular em função do tipo de tecido analisado. Por exemplo, na região próxima ao câmbio, são encontradas moléculas de celulose com os maiores valores de DP, que decrescem em direção a região do cerne, ou de células mais velhas (Fengel e Wegener, 1984).

A massa molecular da celulose na planta pode variar de 50.000 a 2.500.000 (dependendo da origem), e os valores médios determinados para o DP da celulose variam de 1000 a 15000, valores estes que podem ser drasticamente reduzidos em

função das condições do processo de polpação empregado e do branqueamento realizado na polpa celulósica (D’Almeida, 1988).

O grau de polimerização médio pode ser calculado por meio de medidas da viscosidade intrínseca $[\eta]$, de acordo com a Norma SCAN-C15:62 utilizando-se a seguinte fórmula:

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta] \quad \text{Equação 8}$$

Onde: DP é o grau de polimerização e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca.

Os resultados obtidos para a determinação da viscosidade e dos respectivos valores de $\overline{DP}$ estão expressos na Tabela 22.

Tabela 22 - Grau de polimerização das **polpas branqueadas** obtidas nos processos de polpação kraft, SFE/CO₂ e organossolve utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostra	Viscosidade (g/cm ³)	$\overline{DP}$
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	640	918
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	430	591
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	408	558
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	413	566
<i>Eucalyptus</i> /Polpa kraft/indústria	1134	1727
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	658	946
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	852	1259
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	-	-
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	746	1087
<i>Pinus taeda</i> /Polpa kraft/indústria	1095	1661

De acordo com a Tabela 22, os maiores valores de viscosidade foram observados para as polpas de *Pinus* e *Eucalyptus* obtidas do processo kraft industrial.

Com exceção à polpa *Eucalyptus*/SFE/3,5cm (viscosidade = 640 g/cm³), todas as demais polpas obtidas com esta mesma espécie de madeira apresentaram valores de viscosidade da mesma ordem de grandeza (entre 408 a 430 g/cm³). Considerando apenas as amostras obtidas pelo processo SFE a partir de *Eucalyptus*

grandis é possível observar que o emprego de amostras de cavacos levam a polpas com menores valores de viscosidade. Comportamento contrário é apresentado para as polpas SFE obtidas a partir de madeira de *Pinus taeda*, onde os maiores valores de viscosidade foram registrados para as amostras obtidas a partir de cavacos.

O processo organossolve não apresenta grande variação em termos de viscosidade, quando são comparados os diferentes tamanhos de amostra (cavacos e cubos de 3,5 x 3,5 cm) para a madeira de *Eucalyptus grandis*.

Os teores de lignina residual obtidos para as polpas *Eucalyptus*/SFE/3,5cm são menores que os apresentados para as demais polpas desta mesma espécie, com maiores extensões de deslignificação e valores de rendimentos consideráveis (48,2%). Para as demais polpas de *Eucalyptus*, houve um aumento no teor de lignina residual seguido de aumento (menos pronunciado) no rendimento. Este comportamento mostra que os valores de viscosidade estão relacionados com a severidade do processo e apresentam variação regular quando combinados com o rendimento e a deslignificação, sendo o resultado de uma maior extensão das reações de hidrólise proporcionadas pelas condições mais severas quando empregadas amostras de cavacos em processos organossolve e SFE. Para o maior tamanho (3,5 x 3,5 cm) quando utilizadas amostras de *Eucalyptus*, o processo SFE se mostra menos severo. Para as polpas de *Pinus*, as que apresentaram maiores valores de viscosidade foram as que não sofreram total cozimento (com elevado teor de rejeitos), sendo estas menos prejudicadas pela severidade do processo.

Os baixos valores de viscosidade obtidos para as polpas em estudo (com exceção às polpas kraft) podem estar associados à maior acidez do meio reacional quando comparado com os processos industriais (processos básicos).

4.4.2- Cristalinidade

As moléculas de celulose que constituem as microfibrilas formam regiões cristalinas as quais se apresentam intercaladas com regiões amorfas. Dependendo do tratamento químico empregado, pode haver uma perda significativa da região amorfa da celulose, uma vez que esta se encontra mais acessível aos reagentes empregados e dependendo das condições do processo, a própria região cristalina original pode também ser afetada.

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado a partir da técnica de difração de raio-x, utilizando-se a seguinte expressão:

$$IC = 1 - \left(\frac{I_1}{I_2} \right) * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde: I_1 é a intensidade em $2\theta = \sim 18^\circ$ e I_2 em $2\theta = \sim 22,6^\circ$ e os valores de I_1 e I_2 foram obtidos diretamente dos difratogramas das respectivas amostras (Browning, 1967, Zeronian, 1992).

A Tabela 23 apresenta as intensidades I_1 em $2\theta = \sim 18^\circ$ e I_2 em $2\theta = \sim 22,6^\circ$ para as diversas polpas branqueadas analisadas e as Figuras 26 e 27 apresentam os difratogramas obtidos para as madeiras e polpas produzidas nos experimentos relacionados a seguir. Os difratogramas individuais encontram-se no Anexo B.

Tabela 23– Índices de cristalinidade obtidos para as madeiras e **polpas branqueadas** resultantes dos processos de polpação SFE/CO₂, organossolve e kraft utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostra	I_1	I_2	Índice de cristalinidade (%)
<i>Eucalyptus grandis</i> – madeira	960	2692	64
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	795	3834	79
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	866	4037	79
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	525	2319	77
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	536	2219	76
<i>Eucalyptus</i> /Polpa kraft/indústria	995	4208	76
<i>Pinus taeda</i> – madeira	1493	3883	62
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	713	2721	74
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	681	2301	70
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	-	-	-
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	625	2457	75
<i>Pinus taeda</i> /Polpa kraft/indústria	611	2362	74

Figura 26- Difratogramas obtidos para a madeira e para as **polpas branqueadas** de *Eucalyptus grandis* resultantes dos processos de polpação SFE/CO₂, organossolve e kraft.

Figura 27- Difratogramas obtidos para a madeira e para as **polpas branqueadas** de *Pinus taeda* resultantes dos processos de polpação SFE/CO₂, organossolve e kraft.

A análise das Figuras 26 e 27 e os resultados apresentados na Tabela 23 indicam que não houve grande modificação no valor do índice de cristalinidade quando comparados os diferentes processos de polpação e os diferentes tamanhos de amostra empregados, ainda que as amostras de *Eucalyptus grandis* tenham apresentado valores de índice de cristalinidade superiores aos das amostras de *Pinus taeda*.

As polpas obtidas apresentaram graus de cristalinidade superiores aos reportados pelas respectivas madeiras, como consequência da solubilização ou remoção preferencial de regiões amorfas. Quando comparadas às polpas kraft, as polpas obtidas neste estudo apresentam graus de cristalinidade da mesma ordem de grandeza. Analisando apenas por este parâmetro, pode-se afirmar que nestes casos as condições dos processos empregados neste estudo afetam a região amorfa da celulose na mesma extensão que o processo industrial.

Do conjunto de experimentos realizados neste trabalho, as polpas obtidas pelo processo SFE com madeira de *Eucalyptus grandis* (independente do tamanho da amostra) foram as que apresentaram os maiores índices de cristalinidade (79%), o que indica que o processo SFE deve ter comprometido a fração amorfa da celulose destas polpas em maior extensão. Por outro lado, a polpa que apresentou menor índice de cristalinidade foi a *Pinus taeda*/SFE/cavacos (70%).

4.4.3- Alvura

As propriedades ópticas do papel dependem do tipo e da intensidade da luz incidente sobre este, e dos materiais empregados para a sua fabricação. A determinação destas propriedades é de grande importância para avaliar a melhor aplicação a que o papel se destina, como por exemplo, para impressão, escrever, embalagem, fins decorativos, etc.

Dentre as análises realizadas para se determinar as propriedades ópticas do papel, a alvura é bastante empregada e é definida como a reflectância do papel expressa como percentagem da reflectância de um padrão esfumado com óxido de magnésio, medida por um refletômetro construído para dar iluminação difusa da amostra, e tendo um comprimento de onda efetivo de 457 nm. A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para a determinação de alvura de algumas polpas branqueadas. Foram adicionados também os valores de Número Kappa (anteriormente apresentados na Tabela 21) das respectivas amostras com o intuito de comparação destes resultados.

Tabela 24- Resultados da determinação de alvura das amostras de polpas branqueadas resultantes dos processos de polpação SFE/CO₂, organossolve e kraft utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostra	Alvura (°GE)	Número Kappa
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	59,6	6,0
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	30,7	22,4
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	23,4	23,1
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	45,1	7,5
<i>Eucalyptus</i> /Polpa kraft/indústria	46,0	7,0
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	30,1	11,6
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	22,5	19,8
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	-	-
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	16,8	26,5
<i>Pinus taeda</i> /Polpa kraft/indústria	22,0	19,6

A análise da Tabela 24 permite observar que o comportamento da alvura apresentado para as polpas em estudo está relacionado com o teor de lignina residual presente nas mesmas, ou seja, quanto menor o valor de Número Kappa (menor teor de lignina residual), maior a alvura apresentada pela polpa. O gráfico mostrado na Figura 28 apresenta uma melhor visualização da relação do teor de lignina residual comparado com a alvura das polpas em estudo.

Figura 28- Variação do teor de lignina residual em função da alvura das polpas em estudo.

Dentre todas as polpas em estudo, a polpa referente à amostra *Eucalyptus*/SFE/3,5cm foi a que apresentou o maior valor de alvura (59,6°GE) como consequência do menor teor de lignina residual (reportado como menor valor de Número Kappa). Dentre as polpas de *Pinus* também a obtida pelo processo SFE com o tamanho 3,5 x 3,5 cm foi a que apresentou maior alvura (30,1°GE) com menor teor de lignina residual, mostrando que dentro de uma mesma espécie, as polpas obtidas a partir de maiores dimensões com o processo SFE são mais facilmente branqueáveis que as obtidas por amostras de cavacos industriais e pelos demais processos em estudo (kraft e organossolve).

Cabe ressaltar que o branqueamento empregado neste trabalho teve apenas o intuito de comparar a branqueabilidade das diferentes polpas em estudo, uma vez que foi realizada apenas uma etapa de reação com dióxido de cloro seguida de extração com soda.

4.4.4- Análise morfológica das fibras

A caracterização morfológica das fibras envolve a determinação da forma, comprimento e a largura dessas fibras. As fibras muito danificadas são inviáveis para aplicação na indústria papeleira, entretanto, podem ser aproveitadas para a obtenção de derivados de celulose.

Embora o principal objetivo deste trabalho tenha sido o estudo das condições de deslignificação de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* sob condições de elevada pressão, as análises de morfologia das fibras e das propriedades mecânicas de algumas polpas obtidas foram também realizadas, para observar o

comportamento dessas polpas frente às polpas obtidas industrialmente. Estes ensaios são realizados pela indústria de papel como parte de uma rotina de controle de qualidade e como parâmetro de ajuste da polpação e da máquina de papel. As características das fibras variam de acordo com a espécie vegetal e com os diferentes tratamentos sofridos durante o processo de polpação e de fabricação de papel.

As propriedades do papel estão fortemente relacionadas às características morfológicas das fibras. Dentre as propriedades mais importantes estão a massa linear, (massa de fibras por unidade de comprimento), o comprimento, a largura e o teor de finos.

A massa linear pode ser definida como a massa de fibras por unidade de comprimento, exprimindo, a massa de um dado comprimento de fibras de uma ponta a outra em um filamento contínuo. A massa linear é a função das massas das fibras, e também de todas as características de sua parede celular, sua densidade, sua espessura e sua largura. Possui uma grande influência sobre as propriedades do papel, podendo modificar as propriedades de disposição (volume de massa, porosidade e permeabilidade) e também as propriedades óticas e mecânicas (resistência ao rasgo e resistência à ruptura) (Tessadro, 1994).

O comprimento médio das fibras é determinado pela média aritmética do comprimento das fibras de uma amostra representativa do vegetal ou da polpa celulósica obtida. Geralmente, a média aritmética do comprimento é utilizada para caracterizar o vegetal, enquanto a média ponderada do comprimento é preferida para caracterizar as polpas, uma vez que a polpa para a fabricação de papel é formada tanto por traqueídeos inteiros quanto por elementos finos, os quais são muito mais curtos que os traqueídeos. Sendo assim, a proporção de partículas mais curtas é maior ao passo que seu comprimento diminui. As fibras mais curtas contribuem

muito pouco para o comprimento total medido mas, numericamente, são importantes e influenciam no resultado final tanto quanto as fibras mais longas. O comprimento ponderado médio permite então minimizar o efeito da presença das fibras muito curtas.

Enfim, o comprimento das fibras influencia principalmente nas propriedades mecânicas do papel e até mesmo na formação da folha de papel. Por exemplo, as fibras longas produzem papéis mais resistentes, entretanto, devido ao comprimento das fibras, sua formação pode ser dificultada (Tessadro, 1994).

A largura média das fibras é a média aritmética da largura das fibras de uma amostra representativa do tecido vegetal ou da polpa celulósica obtida, podendo ser definida como a superfície ocupada pela fibra dividida por seu comprimento (considerando a largura de uma fibra a medida do seu maior diâmetro). A largura média das fibras associada com sua massa linear permite caracterizar as propriedades transversais das fibras. As fibras de lenho inicial (mais largas e com paredes mais finas) produzem um papel mais denso com um melhor índice de arrebatamento e um pior índice de rasgo que as fibras de lenho tardio (menos largas e com paredes mais espessas) (Tessadro, 1994).

Os resultados obtidos nas análises de morfologia das fibras como comprimento de fibra, largura de fibra, massa linear e teor de finos das polpas depuradas e branqueadas estão apresentados na Tabela 25 a seguir. As análises foram realizadas em triplicata e os valores reportados são referentes a média das três medidas realizadas.

Tabela 25- Dados de morfologia das fibras obtidos para as **polpas depuradas e branqueadas** resultantes dos processos de polpação SFE/CO₂, organossolve e kraft utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostra*	Comprimento das Fibras (mm)		Teor de Finos (%)		Largura das Fibras (µm)	Massa Linear (mg/m)
	Média Aritmética	Média Ponderada	Em comprimento	Em área		
<i>E</i> /SFE/3,5cm/ branq.	0,365	0,494	9,3	4,3	20,8	0,098
<i>E</i> /SFE/3,5cm/dep.	0,352	0,482	11,2	4,6	22,4	0,149
<i>E</i> /SFE/cavacos/branq.	0,688	0,863	3,9	1,1	22,3	0,194
<i>E</i> /SFE/cavacos/dep.	0,654	0,881	5,3	1,5	24,9	0,348
<i>E</i> /O/3,5cm/branq.	0,427	0,626	13,0	5,7	20,9	0,111
<i>E</i> /O/3,5cm/dep.	0,407	0,626	16,2	8,0	21,5	0,111
<i>E</i> /O/cavacos/branq.	0,396	0,574	11,0	5,2	20,5	0,097
<i>E</i> /O/cavacos/dep.	0,387	0,579	14,6	6,8	20,8	0,099
<i>E</i> /kraft/indústria/branq.	0,630	0,794	4,7	1,7	21,0	0,094
<i>E</i> /kraft/indústria/dep.	0,615	0,789	7,7	3,2	21,3	0,103
<i>P</i> /SFE/3,5cm/branq.	1,098	1,930	5,7	0,7	33,5	0,359
<i>P</i> /SFE/3,5cm/dep.	0,917	1,931	12,3	1,6	32,4	0,454
<i>P</i> /SFE/cavacos/branq.	1,034	1,828	5,9	0,8	34,8	0,432
<i>P</i> /SFE/cavacos/dep.	0,912	1,808	10,5	1,6	34,0	0,603
<i>P</i> /O/3,5cm/branq.	-	-	-	-	-	-
<i>P</i> /O/3,5cm/dep.	-	-	-	-	-	-
<i>P</i> /O/cavacos/branq.	0,984	1,787	9,6	1,7	35,4	0,587
<i>P</i> /O/cavacos/dep.	0,766	1,697	21,5	3,2	34,8	0,532
<i>P</i> /kraft/indústria/branq.	1,094	2,114	6,6	0,63	39,2	0,353
<i>P</i> /kraft/indústria/dep.	1,125	2,242	8,0	0,65	39,6	0,332

* Os nomes das amostras foram abreviados e significam respectivamente: *E* = *Eucalyptus*, *P* = *Pinus*, SFE = extração com fluido supercrítico, O = organossolve, dep. = depurada, branq. = branqueada.

Observando os dados apresentados na Tabela 25 é possível verificar que as fibras obtidas da madeira de *Eucalyptus grandis* 3,5 x 3,5 cm/SFE foram mais prejudicadas pelo efeito do processo que as fibras das amostras de cavacos dessa mesma espécie, obtidas nas mesmas condições. Este fato é comprovado pela elevada degradação dessas fibras, que é refletida principalmente pela redução dos valores de comprimento de fibra (reduzidos pela metade) e pelo aumento nos teores de finos (mais que o dobro). Os valores de comprimento apresentados pelas fibras obtidas no processo SFE oriundas das amostras cavacos de *Eucalyptus* apresentam características comparáveis com os valores apresentados pelas fibras obtidas desta mesma espécie no processo kraft industrial (entre 0,615mm e 0,688mm para média aritmética e entre 0,789mm e 0,881mm para média ponderada).

As fibras de *Eucalyptus grandis* obtidas no processo organossolve não apresentaram grande variação quando comparadas em relação aos diferentes tamanhos de amostras empregados (cavacos e cubos de madeira de 3,5 x 3,5 cm) mas apresentaram redução no valor do comprimento quando comparadas com as fibras provenientes das amostras de cavacos obtidas nos processos SFE e kraft industrial dessa mesma espécie, apresentando valores de comprimento de fibras semelhantes aos apresentados para as amostras de *Eucalyptus grandis* 3,5 x 3,5 cm oriundas do processo SFE. Entretanto, houve um ligeiro aumento para os valores dos teores de finos apresentados para essas fibras de *Eucalyptus grandis* obtidas pelo processo organossolve quando comparadas com as fibras dessa mesma espécie obtidas por cubos de madeira com dimensão 3,5 x 3,5 cm oriundas do processo SFE citadas anteriormente. Por serem realizados em meio ácido, os processos SFE e organossolve descritos neste trabalho favorecem a degradação dos polissacarídeos e conseqüentemente, a degradação das fibras, o que é refletido principalmente na redução dos valores de comprimento e aumento nos teores de finos.

Como esperado, as fibras de *Pinus taeda* apresentaram valores de comprimento e largura de fibra superiores aos das fibras de *Eucalyptus grandis*, o que pode ser justificado pela própria morfologia apresentada para cada espécie (madeiras de coníferas e folhosas respectivamente). Com exceção à amostra de fibras de cavacos de *Pinus taeda* depurada obtida em processo organossolve de polpação, as demais fibras de *Pinus taeda* não apresentaram grande variação no comprimento quando empregados diferentes processos de polpação e até mesmo diferentes tamanhos de amostras. Em geral, considerando os valores apresentados para as médias ponderadas relativas ao comprimento das fibras analisadas neste estudo, as fibras obtidas de *Eucalyptus grandis* apresentaram valores de comprimento dentro do

intervalo empregado pela indústria papelreira (comprimentos variando entre 0,5 a 1,5 mm), ainda que estes valores sejam próximos ao limite inferior (0,5 mm). Já as fibras obtidas a partir de *Pinus taeda* apresentaram valores de comprimento de fibras entre 1,7 a 1,9 mm, um pouco inferiores aos almejados pela indústria (a qual emprega fibras longas com comprimentos entre 2,0 a 5,0 mm), onde essas fibras são selecionadas levando-se em conta o tratamento a que foram submetidas durante o processo de polpação e de branqueamento (D'Almeida, 1988; Barrichelo e Foelkel, 1975).

Dentro de uma mesma espécie, não houve grande variação dos valores de largura das fibras independente do tratamento e do tamanho da amostra empregado.

Em geral, os valores dos teores de finos apresentados para as fibras das polpas branqueadas se apresentaram inferiores aos valores apresentados por estas mesmas fibras das polpas depuradas (não branqueadas), sendo mais evidente para as fibras de *Pinus taeda* e kraft industrial de *Eucalyptus* (valores diminuídos pela metade) o que indica que por ser um processo ácido, o processo de branqueamento empregado favoreceu a degradação dos elementos de finos anteriormente existentes nestas amostras. Entretanto, não houve grande variação no comprimento das fibras após o processo de branqueamento, o que reflete que o processo de branqueamento apresentou maior severidade para as partículas menores e que já estavam mais favoráveis à degradação (elementos finos).

4.4.5- Propriedades físico-mecânicas das polpas

As propriedades físico-mecânicas das polpas depuradas e branqueadas obtidas a partir de cavacos e blocos de madeira de 3,5 x 3,5 cm de seção quadrada das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* empregando os processos SFE e organossolve de polpação foram determinadas e comparadas com valores obtidos para as polpas kraft comerciais branqueadas nas mesmas condições. Essas propriedades foram determinadas para avaliar o comportamento dessas fibras na forma de papel, onde estes ensaios também são realizados pela indústria papaleira como parte de uma rotina para o controle de qualidade.

As polpas empregadas nos testes físico-mecânicos não sofreram nenhum grau de refino. O refino consiste em um processo mecânico que promove forte atrito das fibras entre si e com um corpo metálico, tendo por finalidade fazer com que a estrutura tubular lisa de um fibra se transforme em uma estrutura mais rugosa, alterando assim as características físicas das fibras e conseqüentemente, suas propriedades físico-mecânicas. Contudo, o tempo de refino é determinado levando-se em consideração o ganho máximo nas propriedades, uma vez que estas ficam comprometidas se o desgaste provocado nas fibras for muito elevado.

As propriedades físico-mecânicas das polpas são avaliadas por uma variedade de técnicas, dentre as quais destacam-se:

- **Grau Schopper Riegler**: expressa em °SR a drenabilidade de uma suspensão aquosa de fibras. O valor de °SR aumenta quanto maior for a retenção de água pelas fibras, ou seja, quanto menor a drenabilidade de água maior o grau Schopper Riegler medido. Essa medida também está

diretamente relacionada com a intensidade de degradação das fibras, onde fibras muito degradadas levam a elevados valores de Grau Schopper Riegler.

- **Peso específico aparente e volume específico aparente:** são propriedades estruturais que estão associadas com a habilidade de consolidação da estrutura do papel. O peso específico aparente tende a aumentar com o aumento do colapsamento das fibras e a produção de finos, e expressa em g/cm^3 a densidade da folha de papel, enquanto que o volume específico aparente apresenta comportamento contrário do peso específico (expresso em cm^3/g) (Salvador et al., 2000).
- **Índice de tração:** o papel cortado em forma de corpo de prova (com largura e comprimento específicos) é submetido a um esforço de tração uniformemente crescente até a sua ruptura. O índice de tração é expresso em kN/m , divide a carga de ruptura pela largura do corpo-de-prova. É uma das propriedades mais importantes para o controle da produção de papel para diversas finalidades e está relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como por exemplo, para embalagem e outros usos também sujeitos a força de tensão direta. O alongamento mede a máxima deformação sofrida pelo papel (em forma de corpo-de-prova) no momento de sua ruptura, sendo determinado simultaneamente com a resistência à tração (Barrotti e Bergman, 1988).
- **Resistência ao rasgo:** mede o trabalho necessário para que um rasgo possa ter continuidade no papel, a partir de um corte iniciado por uma faca adaptada ao aparelho. O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela gramatura da mesma. Os valores de índice de rasgo diminuem com o colapsamento das fibras e com o

aumento dos teores de finos. O ensaio de resistência ao rasgo é usado na avaliação de sacos de papel, etiquetas e papéis para fins higiênicos dentre outros (Salvador et al., 2000; Barrotti e Bergman, 1988).

- **Resistência ao arrebetamento**: é a força necessária para promover o arrebetamento da folha de papel, ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular. Esta propriedade é influenciada principalmente pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações. O aumento da resistência ao arrebetamento está relacionado com o aumento do grau de colapsamento das fibras e o aumento no teor de finos, o que proporciona em uma maior compactação resultando em uma maior área de contato entre as fibras favorecendo o número e a força das ligações. Este comportamento pode ser invertido se o colapsamento das fibras for excessivo e houver um grande aumento na quantidade de finos (Salvador et al., 2000; Barrotti e Bergman, 1988).

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos na caracterização das propriedades físico-mecânicas das polpas produzidas em sistema SFE, organossolve e kraft. Estes ensaios complementam os estudos realizados para a morfologia das fibras e servem como um parâmetro para avaliar a viabilidade da produção de polpas obtidas em sistema SFE e também o emprego de maiores tamanhos de amostras para a produção de papel. As fórmulas empregadas para os cálculos de algumas das propriedades mecânicas apresentadas encontram-se no Anexo A.

Tabela 26- Dados referentes aos ensaios físico-mecânicos obtidos para as **polpas depuradas e branqueadas** resultantes dos processos de polpação SFE/CO₂, organossolve e kraft utilizando madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*.

Amostra*	Grau Schopper Riegler ("SR)	Peso Específico Aparente (g/cm ³)	Volume Específico Aparente (cm ³ /g)	Índice de Rasgo (mN.m ² /g)	Índice de Arrebetamento (KPa.m ² /g)	Índice de Tração (kN.m/kg)	Alongamento (%)
E/SFE/3,5cm/ branq.	11	0,344	2,905	--	--	4,81	0,86
E/SFE/3,5cm/dep.	10	0,352	2,839	--	--	3,76	0,85
E/SFE/cavacos/branq.	11	0,370	2,700	--	--	6,88	0,85
E/SFE/cavacos/dep.	10	0,352	2,839	3,55	--	4,06	0,85
E/O/3,5cm/branq.	14	0,309	3,239	3,72	--	6,07	0,86
E/O/3,5cm/dep.	14	0,313	3,194	3,83	--	10,50	0,85
E/O/cavacos/branq.	14	0,345	2,896	--	--	6,30	0,89
E/O/cavacos/dep.	13	0,322	3,110	3,46	--	7,41	0,85
E/kraft/indústria/branq.	11	0,377	2,654	2,86	0,04	9,19	0,86
E/kraft/indústria/dep.	11	0,360	2,777	--	--	5,72	0,85
P/SFE/3,5cm/branq.	11	0,358	2,793	9,07	0,11	10,55	1,73
P/SFE/3,5cm/dep.	13	0,295	3,387	4,35	0,02	10,64	0,99
P/SFE/cavacos/branq.	10	0,374	2,675	9,97	0,08	15,22	1,27
P/SFE/cavacos/dep.	12	0,279	3,587	5,48	0,05	8,56	0,85
P/O/3,5cm/branq.	-	-	-	-	-	-	-
P/O/3,5cm/dep.	-	-	-	-	-	-	-
P/O/cavacos/branq.	10	0,347	2,882	6,56	0,08	10,14	1,15
P/O/cavacos/dep.	11	0,290	3,448	5,73	0,03	5,10	0,85
P/kraft/indústria/branq.	14	0,324	3,086	24,19	0,08	22,29	1,42
P/kraft/indústria/dep.	14	0,268	3,731	16,03	0,08	9,22	0,96

* Os nomes das amostras foram abreviados e significam respectivamente: E = *Eucalyptus*, P = *Pinus*, SFE = extração com fluido supercrítico, O = organossolve, dep. = depurada, branq. = branqueada.

Comparando-se as características e as propriedades das diferentes polpas em estudo é possível verificar algumas diferenças que podem ser atribuídas a espécie de madeira empregada, ao processo de polpação e tamanho da amostra utilizados.

Conforme observado na Tabela 26, não houve grande variação nos valores obtidos para o Grau Schopper Riegler, uma vez que as fibras não foram submetidas a nenhum grau de refino (ainda que as polpas organossolve obtidas a partir da madeira de *Eucalyptus grandis* e a polpa kraft de *Pinus* tenham apresentado valores ligeiramente superiores que as demais).

As folhas produzidas com as polpas branqueadas obtidas a partir da madeira de *Pinus taeda* caracterizam-se por apresentar maior peso específico aparente (valores ligeiramente superiores) que as respectivas polpas depuradas (não branqueadas), as quais apresentam comportamento oposto, com menor peso

específico aparente e maior volume específico aparente, e como consequência, essas polpas branqueadas se apresentam mais densas e mais colapsadas que as respectivas polpas não branqueadas. As folhas produzidas com as polpas obtidas a partir da madeira de *Eucalyptus grandis* não apresentaram variações significativas com relação às propriedades de volume e peso específico aparente (quando comparadas entre si, ainda que as polpas obtidas a partir das amostras de *Eucalyptus grandis*/organossolve tenham apresentado valores ligeiramente diferentes das demais). O volume específico aparente é uma propriedade que se correlaciona muito bem com a compactação e conformação das fibras na folha, interligação de fibras e com as variações nas características das folhas obtidas em diferentes condições de deslignificação, branqueamento e refino (Barreiros e Sansígolo, 2004).

A avaliação da qualidade do papel é fortemente influenciada pelas propriedades de tração. Quando a tira de papel (em forma de corpo-de-prova) é submetida a uma carga crescente, o seu comprimento, de início, sofre um aumento lento e proporcional à essa carga aplicada. A relação entre carga e deformação é linear somente para deformações pequenas (se tratando de propriedades do papel). Ao atingir um valor crítico de tensão, a tira de papel sofre uma longa deformação com pouco aumento da carga aplicada, com consequente ruptura. A resistência à ruptura por tração é a resistência limite da tira de papel submetida à carga crescente de tração em cada extremo sob condições de ensaios normalizadas (Barreiros e Sansígolo, 2004). O índice de tração das polpas branqueadas de *Eucalyptus grandis* obtidas pelos processos SFE e kraft industrial apresentaram-se superiores aos das respectivas polpas depuradas, enquanto que as polpas organossolve branqueadas obtidas dessa mesma espécie apresentaram comportamento contrário. As polpas branqueadas de *Pinus taeda* obtidas nos processos SFE e organossolve a partir das

amostras de cavacos e as polpas kraft industrial dessa mesma espécie também apresentaram índices de tração superiores aos das respectivas polpas não branqueadas, enquanto que as polpas SFE de *Pinus taeda* obtidas de amostras de cubos de madeira de seção quadrada 3,5 x 3,5 cm não apresentaram grande variação entre as respectivas polpas depuradas e branqueadas.

Dentre as polpas de *Eucalyptus grandis*, as obtidas pelo processo organossolve foram as que apresentaram valores de tração superiores às demais polpas obtidas pelo processo SFE. Com relação ao processo kraft, a polpa branqueada de *Eucalyptus* apresentou valor de tração superior às polpas SFE e um pouco inferior às polpas organossolve obtidas da mesma madeira, enquanto que essa mesma polpa kraft não branqueada, apresentou valores de tração de ordem similar às polpas SFE. Dentre as polpas de *Eucalyptus grandis*, a que apresentou o maior índice de tração foi a obtida pelo processo organossolve a partir de cubos de madeira de seção quadrada 3,5 x 3,5 cm não branqueada (10,50 kN.m/Kg), valor este equivalente às polpas branqueadas e não branqueadas de *Pinus taeda* SFE obtidas a partir de cubos de seção quadrada 3,5 x 3,5 cm. Dentre as polpas de *Pinus taeda*, a que apresentou o maior valor de índice de tração foi a polpa kraft/indústria/branq. (22,29kN.m/kg), valor este superior a todos os demais apresentados neste estudo, seguida da polpa branqueada obtida de amostras de cavacos pelo processo SFE, apresentando índice de tração de 15,22 kN.m/Kg. A tração depende da resistência e comprimento das fibras e das ligações formadas entre elas. As polpas de *Pinus taeda* produziram folhas mais densas (maiores ligações entre fibras) e possuem fibras mais longas que as de *Eucalyptus grandis*, o que colaborou para maior resistência à tração.

Conforme reportado anteriormente, o alongamento é a deformação máxima que a tira de papel suporta até sua ruptura em condições de ensaio normalizadas e

depende das dimensões da tira de papel empregada para os testes. Entretanto, para que a análise não fique restrita às dimensões da tira de papel e possa ser dirigida às propriedades do material, pode-se considerar o alongamento específico ou a deformação específica que é a relação entre a deformação e o comprimento inicial da tira de papel. O alongamento das polpas de *Pinus taeda* foi superior ao das polpas de *Eucalyptus grandis*. As polpas branqueadas de *Pinus taeda* também apresentaram valores de alongamento superiores às respectivas polpas depuradas (não branqueadas). Já entre as polpas de *Eucalyptus grandis*, não houve grande variação quando comparadas dentro da mesma espécie as polpas obtidas por diferentes processos e tamanhos de amostras.

O índice de rasgo não foi determinado para algumas polpas (E/SFE/3,5cm/branq, E/SFE/3,5cm/dep., E/SFE/cavacos/branq., E/O/cavacos/branq., E/kraft/indústria/dep.) uma vez que estas se apresentaram muito sensíveis, não respondendo à análise. Para as demais polpas de *Eucalyptus grandis*, não houve grande variação entre os valores de índice de resistência ao rasgo, com exceção à polpa kraft obtida da indústria, a qual apresentou o menor valor dentre todas as polpas medidas neste estudo. Para as polpas de *Pinus taeda*, as branqueadas apresentaram valores superiores às não branqueadas, sendo que dentre estas, as polpas obtidas pelo processo SFE se mostraram mais resistentes que as organossolve. Também para a propriedade de rasgo, a polpa *Pinus*/kraft/indústria/branq. apresentou índice de rasgo muito superior às demais polpas em estudo ($24,19\text{mN.m}^2/\text{g}$). O rasgo da folha depende da resistência intrínseca das fibras e os resultados permitem inferir que as polpas de *Eucalyptus grandis* obtidas nos diferentes processos foram mais degradadas que as polpas de *Pinus taeda*.

Comportamento semelhante ao índice de rasgo foi apresentado pelo índice de arrebetamento, cujos valores apresentaram-se superiores para as polpas branqueadas de *Pinus taeda*. Também sensíveis a esta análise, as polpas de *Eucalyptus grandis* não responderam à determinação do índice de arrebetamento, com exceção a amostra de *Eucalyptus grandis* kraft branqueada a qual apresentou resultado semelhante às polpas de *Pinus taeda* depuradas.

Em geral, todos os resultados apresentados na Tabela 26 demonstram propriedades físico-mecânicas inferiores às esperadas para uma polpa destinada à produção de papéis que exige elevada resistência mecânica. Em parte, essa baixa resistência mecânica se deve à ausência dos efeitos provocados pelo refino nas fibras, operação que tem especial influência na melhora da flexibilidade, aumento da superfície de contato, dentre outras propriedades, uma vez que mesmo a polpa kraft obtida pela indústria também apresentou baixa resistência mecânica.

Estudos das propriedades físico-mecânicas de polpas de *Eucalyptus urograndis* (híbrido de *Eucalyptus urophylla* com *Eucalyptus grandis*) obtidas em condições de elevada pressão com o emprego de CO₂ em misturas etanol/água e dioxano/água foram descritos por Ferreira (Ferreira, 2001). Foram empregados tempos de refino pré-estabelecidos para estas polpas e também para polpas kraft para verificar o efeito dos diferentes tempos de refino sobre as características destas polpas. Foi observado que em relação ao tempo de refino, houve melhora significativa nas propriedades das polpas estudadas, uma vez que os dados relativos aos índices de tração, rasgo, peso específico aparente, volume específico aparente e grau Schopper Riegler, estão associados à resistência individual ou ao conjunto de fibras, ao corte e à formação de finos. Em geral, quando comparadas com a polpa kraft, o tempo de refino aplicado à polpa etanol/água produziu uma variação mais

significativa que a observada para a polpa comercial, embora as suas propriedades tenham sido inferiores a esta e superiores as determinadas para a polpa do sistema dioxano/água.

Todavia, as polpas ensaiadas no presente trabalho poderiam se prestar para a utilização na produção de alguns tipos de papel que não necessitam de fibras que apresentem elevada resistência, como por exemplo, papéis tissue (papel toalha, higiênico, etc.). De maneira geral, considerando a morfologia vegetal, as extensões de deslignificação obtidas nestes experimentos também apontam para uma grande alteração na estrutura da parede celular, provavelmente, em extensão muito maior do que a provocada no processo kraft. Dos resultados obtidos, pode-se concluir que o comportamento mecânico observado está fortemente associado à elevada remoção de polioses e uma maior degradação da própria celulose, conforme observado nos processos de deslignificação estudados.

4.5- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve

A caracterização de ligninas obtidas nos processos de polpação é basicamente realizada empregando-se análises específicas de grupos funcionais (metoxilas, carbonilas, hidroxilas, etc.), análise elementar (porcentagens de carbono e hidrogênio), massa molecular, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho. O emprego destas técnicas é de grande importância para estudos de novos métodos de deslignificação e de branqueamento de polpas, uma vez que permite acompanhar as mudanças estruturais sofridas pela lignina em função do processo empregado.

4.5.1- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve por Espectroscopia no Infravermelho

O emprego da técnica de espectroscopia no infravermelho tem sido muito utilizado para caracterizar ligninas, tanto do ponto de vista estrutural quanto para a determinação quantitativa destas em materiais lignocelulósicos e em solução. Esta técnica também é empregada no estudo de novos métodos de deslignificação e de branqueamento de polpas, pois permite acompanhar as mudanças estruturais sofridas pela lignina em função do método empregado. Sendo assim, é possível determinar qualitativamente a ocorrência de grupos carbonila, diferentes estruturas aromáticas e o padrão de substituição em anéis benzênicos.

Todos os espectros de infravermelho em estudo foram analisados de acordo com os valores característicos das bandas de absorção de ligninas de madeiras de coníferas (spruce), de folhosas (beech) e de plantas anuais (bamboo), apresentados na Tabela 27. A Tabela 28 apresenta as bandas de absorção e as respectivas intensidades, para as amostras de ligninas obtidas nos experimentos utilizando-se *Pinus taeda* realizados com a técnica SFE (co-solvente: etanol/água 1:1/v:v) a partir das amostras com dimensões 3,5cm, 2,5cm, 2,0cm, 1,5cm, 1,0cm, 0,5cm, cavacos e serragem. A Figura 29 apresenta os espectros relativos a essas amostras. Os espectros individuais encontram-se no Anexo C.

Figura 29- Espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas na polpação SFE de *Pinus taeda* a partir de diferentes dimensões (3,5 cm, 2,5 cm, 2,0 cm, 1,5 cm, 1,0 cm, 0,5 cm, cavacos e serragem).

Uma inspeção na Tabela 27 (a seguir) e na Figura 29 mostra que todas as amostras analisadas apresentam os mesmos sinais em todo o espectro, não aparecendo nenhuma diferença significativa com relação aos grupos funcionais presentes nas mesmas.

A principal diferença observada na comparação entre os diferentes espectros foi a maior intensidade da banda em 1700 cm^{-1} , a qual corresponde ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos. Dentre as amostras de lignina em estudo, apenas as reportadas como 2,5cm e 3,5cm (ligninas obtidas a partir de blocos com seção quadrada de 2,5 x 2,5 x 4,0cm e 3,5 x 3,5 x 4,0cm) apresentaram intensidades de absorbância mais elevadas, quando comparadas aos valores reportados pelas demais, não sendo observadas alterações evidentes para as demais absorções. A maior intensidade deste sinal pode ser atribuída à extração de ligninas contendo maior quantidade de funções C=O ou a ocorrência, em maior extensão, de oxidação de funções alcoólicas.

Tabela 27- Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do tipo G (guaiacila), S (siringila) e HGS (para-hidroxifenila) (Lin e Dence, 1992).

Nº de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição (e observações)	Nº de Onda (cm ⁻¹)		
		<i>Spruce</i>	<i>Beech</i>	<i>Bamboo</i>
3412 – 3460	Estiramento O-H	3412	3460	3428
3000 – 2842	Estiramento C-H em metila e/ou metileno	3000	3000	3002
		2937	2940	2942
		2879	2880	2879
		2840	2840	2840
1738 – 1709	Estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas em grupos éster. Aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos absorvem próximo e abaixo de 1700cm ⁻¹	1722	1735	1709
1665 – 1675	Estiramento C=O em arilcetonas conjugadas para-substituídas	1663	1658	-----
1593 – 1605	Vibração de anel aromático em associação com C=O; S > G; G condensada > G eterificada	1596	1593	1601
1505 – 1515	Vibração de anel aromático; G > S	1510	1505	1511
1460 – 1470	Deformação C-H; assimétrica em -CH ₃ e -CH ₂ -	1464	1462	1462
1422 – 1430	Vibração de anel aromático combinado com deformação CH no plano	1423	1422	1423
1365 – 1370	Deformação C-H em CH ₃ (não em OMe); OH fenólico	1367	1367	-----
1325 – 1330	Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C ₅	1326	1329	1329
1266 – 1270	Anel guaiacila em associação com estiramento C=O	1269	1266	1267
1221 – 1230	Estiramento C-C e estiramento C-O em associação com estiramento C=O; G condensado > G eterificado	1221	1227	1229
1166	Típico para lignina HGS: C-O em grupo éster (conj.)	-----	-----	1166
1140	Deformação C-H aromática no plano; típica para unidades guaiacila; G condensado > G eterificado	1140	-----	-----
1128 – 1125	Deformação C-H aromática no plano (típica para unidades siringila) mais álcool secundário mais estiramento C-O	-----	1126	1127
1086	Deformação C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos	1086	-----	-----
1030 – 1035	Deformação C-H aromática no plano (G > S); mais deformação C-O em álcoois primários mais estiramento C-O não conjugado	1032	1033	1032
915 – 925	Deformação C-H aromática fora do plano	919	925	-----
853 – 858	Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila	858	-----	-----
834 – 835	Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2 e 6 de unidades siringila e em todas as posições de unidades p-hidroxifenila	-----	835	834
817 – 832	Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila	-----	817	-----

Tabela 28- Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas de *Pinus taeda* obtidas pelo processo SFE/CO₂ em estudo.

Lignina Processo								Origem das absorções
3,5cm	2,5cm	2,0cm	1,5cm	1,0cm	0,5cm	Cavacos	Serragem	
3444	3420	3417	3407	3417	3407	3407	3417	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
2931	2931	2933	2934	2934	2934	2935	2934	Estiramento assimétrico C-H alifático
2842	2860	2847	2851	2860	2843	2851	2856	Estiramento simétrico C-H alifático
1707	1701	1702	1702	1702	1706	1702	1704	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1602	1603	1603	1603	1603	1603	1603	1604	Vibração do anel aromático
1512	1512	1510	1511	1512	1511	1512	1511	Vibração do anel aromático
1462	1464	1465	1465	1464	1465	1464	1464	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	1425	1425	1425	1425	1425	1426	1424	Vibração do anel aromático
1367	1368	1367	1367	1367	1367	1369	1367	Deformação simétrica CH ₃
-	-	-	-	-	-	-	-	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila condensada
1269	1269	1269	1270	1269	1269	1269	1269	Deformação anel guaiacila
1216	1215	1214	1214	1214	1214	1215	1214	Deformação axial de éter para guaiacila não condensada
1141	1141	1139	1139	1139	1137	1139	1136	Deformação C-H aromático unidades guaiacila no plano
-	-	-	-	-	-	-	-	Deformação C-H aromático unidades siringila no plano
1077	1090	1086	1082	1086	1086	1086	1086	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático
1031	1032	1031	1031	1031	1032	1032	1031	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário
856/ 813	857/ 819	859/ 818	858/ 819	857/ 818	855/ 818	858/ 818	852/818	Deformação C-H aromática fora do plano

A Tabela 29 a seguir apresenta as bandas de absorção e as respectivas intensidades, para as amostras de ligninas obtidas nos experimentos realizados nos processos SFE/CO₂ e organossolve de polpação (obtenção de maior massa de polpa). A Figura 30 apresenta os espectros relativos a essas amostras. Os espectros individuais encontram-se no Anexo D.

Tabela 29- Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve em estudo.

Lignina Processo								Origem das Absorções
E/SFE/3,5	E/SFE/C	E/O/3,5	E/O/C	P/SFE/3,5	P/SFE/C	P/O/3,5	P/O/C	
3460	3455	3455	3455	3444	3428	3430	3444	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
2935	2938	2936	2935	2931	2933	2931	2932	Estiramento assimétrico C-H alifático
2840	2841	2840	2840	2842	2841	2854	2852	Estiramento simétrico C-H alifático
1716	1715	1711	1712	1707	1704	1708	1707	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1602	1595	1607	1608	1602	1601	1602	1602	Vibração do anel aromático
1513	1507	1514	1515	1512	1512	1513	1513	Vibração do anel aromático
1461	1461	1461	1461	1462	1462	1458	1462	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1424	1423	1425	1425	1425	1425	1428	1426	Vibração do anel aromático
1365	1367	1364	1365	1367	1367	1364	1364	Deformação simétrica CH ₃
1327	1328	1327	1327	-	-	-	-	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila condensada
1268	1268	1268	1268	1269	1269	1270	1270	Deformação anel guaiacila
1219	1222	1217	1216	1216	1218	1216	1216	Deformação axial de éter para guaiacila não condensada
-	-	-	-	1141	1141	1144	1144	Deformação C-H aromático unidades guaiacila no plano
1119	1123	1116	1115	-	-	-	-	Deformação C-H aromático unidades siringila no plano
-	-	-	-	1077	1077	1083	1083	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático
1030	1033	1033	1031	1031	1031	1032	1031	Deformação C-H aromática no plano e deformação C-O de álcool primário
914/833	918/833	914/833	914/833	856/813	855/812	856/817	856/815	Deformação C-H aromática fora do plano

Figura 30- Espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas pelo método Pepper de extração e nas polpações SFE/CO₂ e organossolve de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*.

Uma inspeção na Tabela 29 e na Figura 30 mostra que em todas as amostras de *Eucalyptus grandis*, as bandas na região de 1140 cm⁻¹ e na região de 1086 cm⁻¹ não aparecem, uma vez que são bandas características às deformações C-H aromático de unidades guaiacila no plano e às deformações C-O de álcool secundário e éter alifático respectivamente. A Tabela 29 e a Figura 30 mostram também que em todas as amostras de *Pinus taeda* não aparecem bandas na região de 1325 a 1330 cm⁻¹ e na região de 1115 cm⁻¹, as quais são características às deformações de anel siringila e anel guaiacila substituído em C₅ e às deformações C-H aromático de unidades siringila no plano.

Todas as amostras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*, independente do tamanho da amostra e do processo utilizados, apresentam os mesmos sinais em todo o espectro, não aparecendo nenhuma diferença significativa com relação aos grupos funcionais presentes nas mesmas (quando comparadas dentro da mesma espécie).

A principal diferença observada na comparação entre os diferentes espectros obtidos tanto para a espécie de *Eucalyptus grandis* quanto para a espécie de *Pinus taeda* foi a maior intensidade de absorbância da banda de 1700 cm^{-1} para as amostras obtidas no processo organossolve quando comparadas com as amostras obtidas no processo SFE, banda esta correspondente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos. A maior intensidade deste sinal pode ser atribuída à extração de ligninas contendo mais funções C=O, ou a ocorrência, em maior extensão, de oxidação de funções alcoólicas promovidas pelo processo organossolve. Para as amostras extraídas pelo método Pepper, esta banda se apresenta pouco intensa, uma vez que este processo não proporciona a oxidação destas funções alcoólicas.

4.5.2- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Também denominada de cromatografia de exclusão por tamanho, a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é uma técnica que emprega substâncias naturais ou sintéticas como fase estacionária, que se caracterizam por apresentar um alto grau de porosidade (em escala molecular) e por serem insolúveis no solvente empregado na análise. Essas estruturas poliméricas entrecruzadas atuam seletivamente sobre a fase móvel, de modo que moléculas de baixa massa molecular (moléculas que possuem baixo volume hidrodinâmico), permeiem através de um maior número de poros da fase estacionária, e como consequência, apresentem maior tempo de eluição. Durante a eluição, as moléculas maiores que não interagem com a fase estacionária, são excluídas em primeiro lugar, e percorrem um caminho médio menor, o qual resulta em menores tempos de eluição. Desta forma, o tempo de

retenção está inversamente relacionado ao volume hidrodinâmico, o qual para efeito de análise é considerado como sendo proporcional à massa molecular do analito.

É importante ressaltar que embora a técnica de GPC seja bastante empregada para as análises no fracionamento de lignina, as informações por ela obtidas referem-se apenas ao volume molecular, não permitindo, portanto, nenhuma conclusão a respeito da composição química desta macromolécula.

No presente trabalho, as amostras de lignina obtidas na polpação SFE de *Pinus taeda* foram submetidas à análise por GPC com a finalidade de melhor compreender a influência das condições do processo SFE sobre as diferentes dimensões de amostras de madeira em estudo e sobre a extensão das reações de hidrólise ou condensação dessas substâncias. A Tabela 30 apresenta os valores de massa molar média em número ($\overline{Mn}$), em massa ($\overline{Mw}$) e o valor da polidispersividade das ligninas obtidas com os diferentes tamanhos (3,5 cm, 2,5cm, 2,0cm, 1,5cm, 1,0cm, 0,5cm, cavacos e serragem) utilizando o detector de ultravioleta.

Tabela 30- Valores de $\overline{Mw}$, $\overline{Mn}$ e dispersividade para as ligninas de *Pinus taeda* obtidas na polpação SFE e método Pepper com blocos de madeira de diferentes dimensões utilizando o detector de ultravioleta.

Amostras	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
Método Pepper	1439	6527	4,5
3,5 x 3,5 x 4,0 cm	1069	2556	2,4
2,5 x 2,5 x 4,0 cm	900	2960	3,3
2,0 x 2,0 x 4,0 cm	1240	3700	3,0
1,5 x 1,5 x 4,0 cm	1120	2760	2,5
1,0 x 1,0 x 4,0 cm	1190	3500	2,9
0,5 x 0,5 x 4,0 cm	1150	2830	2,5
Cavacos	1070	2490	2,3
Serragem	1220	3110	2,6

As ligninas obtidas pelo método Pepper apresentam fragmentos com massas molares superiores ($\overline{Mw}$) ao método SFE empregado, além de produzir maior

número de fragmentos de ligninas com massas molares diferentes, que é evidenciado pelo aumento na polidispersividade destas ligninas. Esse comportamento é esperado uma vez que a lignina obtida pelo método Pepper, estruturalmente, preserva ao máximo as características da lignina na madeira, servindo como um parâmetro para avaliar as modificações ocorridas na estrutura dessa macromolécula durante o processo de polpação.

Os valores de massas moleculares médias foram analisados em função dos rendimentos de polpa, teores de lignina residual e extensão de deslignificação, uma vez que a influência do efeito do tamanho da amostra foi discutida anteriormente sobre estas respostas.

O menor valor de massa molecular média em número foi apresentado para a amostra 2,5 x 2,5 x 4,0 cm a qual também apresentou o menor rendimento de polpa. Para as demais amostras em estudo, os valores de $\overline{Mn}$ apresentam-se praticamente constantes. Comportamento semelhante foi observado para os teores de lignina residual e extensão de deslignificação, com exceção da amostra serragem, a qual apresentou o menor teor de lignina Klason e a maior extensão de deslignificação, com um dos valores mais elevados para $\overline{Mn}$.

Os valores de $\overline{Mw}$ apresentaram-se mais dispersos quando analisados em função do rendimento, mas o maior valor foi reportado para a amostra serragem, a qual possui o menor teor de lignina residual e maior extensão de deslignificação.

No processo de polpação ocorre primeiramente a hidrólise com posterior remoção de uma parcela da fração de polissacarídeos, para depois ocorrer a remoção da lignina. Os valores de massas molares obtidos refletem este comportamento quando analisados quanto ao teor de lignina residual e deslignificação, uma vez que a amostra de 2,5 x 2,5 cm (maior em tamanho inicial) apresenta uma das maiores

extensões de deslignificação com menor valor reportado para massa molecular média em número, já a serragem (menor em tamanho inicial), apresentou o maior valor para a massa molecular média em número e a maior extensão de deslignificação dentre todas as amostras deste estudo. As ligninas solubilizadas no início dos processos de deslignificação apresentam menores massas molares, sendo que a remoção de ligninas com maiores massas molares somente ocorrerá após o aumento da permeabilidade da parede celular, promovida pela remoção de polioses.

As ligninas obtidas a partir dos experimentos realizados para a obtenção de maior massa de polpa também foram analisadas por cromatografia de permeação em gel. A Tabela 31 apresenta os valores de massa molar média em número ($\overline{Mn}$), em massa ($\overline{Mw}$) e o valor da polidispersividade dessas ligninas obtidas com os diferentes tamanhos (3,5 x 3,5 x 4,0 cm e cavacos), diferentes processos (SFE e organossolve) e diferentes espécies de madeira (*Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*), utilizando o detector de ultravioleta.

Tabela 31- Valores de $\overline{Mw}$, $\overline{Mn}$ e dispersividade para as ligninas de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* obtidas nas polpações SFE/CO₂ e organossolve e pelo método Pepper, utilizando o detector de ultravioleta.

Amostras	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
<i>Eucalyptus grandis</i> – Método Pepper	1470	5667	3,9
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	1056	2802	2,7
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	1007	1834	1,8
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	1169	3570	3,1
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	1042	2005	1,9
<i>Pinus taeda</i> – Método Pepper	1439	6527	4,5
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	1069	2556	2,4
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	1068	2056	1,9
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	995	1954	2,0
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	986	1661	1,7

Conforme discutido anteriormente, a lignina de *Eucalyptus grandis* obtida pelo método Pepper apresenta comportamento semelhante (com relação à massa

molar) ao da lignina de *Pinus taeda* (obtida por esse mesmo método), e como apresentado na Tabela 31, apresentam fragmentos com massas molares superiores ($\overline{M_w}$) às ligninas obtidas pelos métodos SFE e organossolve, além de produzir maior número de fragmentos de ligninas com massas molares diferentes, que é evidenciado pelo aumento na polidispersividade destas ligninas (quando comparadas dentro da mesma espécie).

Com exceção às amostras de lignina de *Pinus taeda* obtidas pelo processo SFE, todas as demais apresentaram valores de $\overline{M_n}$ semelhantes quando comparadas entre os diferentes tamanhos de amostra (cavacos e 3,5 x 3,5 cm) dentro do mesmo processo e da mesma espécie. Todas as amostras de lignina obtidas a partir de cavacos apresentaram valores de $\overline{M_w}$ inferiores às respectivas amostras obtidas a partir de maiores tamanhos, 3,5 x 3,5 cm (também comparando entre a mesma espécie e o mesmo processo de polpação) com uma menor dispersividade. Este é um indicativo de que as frações de lignina de maior massa molecular sofrem reações de hidrólise durante o processo de deslignificação e como consequência, há a diminuição das respectivas massas moleculares, sendo possível afirmar que a ocorrência de reações de condensação nestes casos, se houver, é pouco significativa.

Correlacionando os valores de $\overline{M_w}/\overline{M_n}$, foi observado que com exceção à amostra de lignina obtida a partir de *Eucalyptus grandis*/SFE/3,5cm, os demais valores determinados pelo detector de ultravioleta apresentam-se mais dispersos para as respectivas ligninas obtidas dos processos que resultaram em polpas que possuem maiores teores de lignina residual (referentes às polpas brutas). Para as polpas depuradas, as que apresentaram maiores valores de rendimento depurado indicaram também, maior dispersividade.

4.5.3- Análise das ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve por Espectroscopia de RMN ¹³C

A espectroscopia de RMN ¹³C é um método muito eficiente para os estudos estruturais das macromoléculas, sendo uma das técnicas mais acessíveis para análises de ligninas. Esta técnica foi empregada para verificar o comportamento das amostras de *Pinus taeda* com diferentes dimensões, no processo de polpação SFE. Os espectros de ressonância magnética nuclear ¹³C para as ligninas obtidas estão apresentados na Figura 31. Os espectros individuais encontram-se no Anexo E.

Figura 31- Espectros de RMN ¹³C das ligninas de *Pinus taeda* obtidas nos processos SFE e pelo método Pepper para o estudo do efeito do tamanho da amostra.

Um espectro de RMN ¹³C de lignina pode ser subdividido em três regiões principais: uma primeira delimitada em cerca de 200 ppm a 165 ppm, cobrindo os

átomos de carbono dos grupos carbonila; a segunda região que é delimitada de 165 até cerca de 100 ppm, relativa aos átomos de carbono aromáticos e olefínicos; e uma terceira região, que se estende de cerca de 100 a 20 ppm, relativa aos átomos de carbono alifáticos.

Comparando-se os espectros apresentados na Figura 31, pode-se perceber que as ligninas obtidas das amostras com seção de 0,5 x 0,5 cm, 1,5 x 1,5 cm, 3,5 x 3,5 cm e cavacos apresentaram espectros coincidentes. As ligninas obtidas de amostras com 2,5 x 2,5 cm de seção quadrada e as obtidas a partir de serragem apresentaram algumas diferenças em relação às anteriormente citadas e entre si mesmas. As principais diferenças observadas situam-se na região de grupos carbonila, em parte da região aromática (~130 ppm) e na região alifática para baixos valores de deslocamento químico (~10-30 ppm).

Para o espectro referente à amostra de lignina de *Pinus taeda* obtida pelo método Pepper é verificada uma redução no sinal na região de 116 ppm, relativo às unidades de ácido p-cumárico que se encontram na planta ligados na região de interface com carboidratos, por meio de ligações tipo éster.

Observando a região relativa aos carbonos alifáticos (100 a 20 ppm) pode-se perceber que aparecem sinais bastante intensos nessa região. Os sinais apresentados na região entre 20 a 50 ppm são relativos aos carbonos CH₂ e possivelmente CH₃ de cadeias alifáticas saturadas presentes na estrutura da lignina. Na região cerca de 56 ppm aparece um pico bastante intenso, relativo ao sinal OCH₃ de aromáticos presentes em unidades guaiacila e siringila. Ainda na região dos carbonos alifáticos (58 a 95 ppm) aparecem picos relativos a carbonos α , β e γ alifáticos, referentes às ligações β -O-4, α -O-4, β - β e β -5. A Tabela 32 apresenta os teores de metoxila determinados pela análise de RMN ¹³C onde as diferenças apresentadas para cada

amostra são pouco significativas, com exceção a amostra obtida de serragem, que apresentou o maior valor para metoxilas. As integrações foram realizadas fixando-se o valor 6 para a região correspondente aos seis carbonos aromáticos.

Tabela 32- Teor de metoxilas determinadas por RMN ^{13}C para as ligninas de *Pinus taeda* obtidas no estudo do efeito do tamanho da amostra e pelo método Pepper.

Amostras de Lignina	0,5cm	1,5cm	2,5cm	3,5cm	Cavacos	Serragem	Método Pepper
OCH_3 56 ppm	0,74	0,81	0,76	0,78	0,75	0,95	0,79

Observando a região relativa aos carbonos aromáticos, em todos os espectros apresentados na Figura 31, aparecem os picos na região de 100 a 120 ppm, relativos a unidades guaiacila. Na região entre 130 a 150 ppm, aparecem os picos característicos de espécies de coníferas, atribuídos aos C_3 e C_4 de guaiacila eterificada.

Para a amostra de dimensão 2,5 x 2,5 cm, na região relativa aos sinais de carbonila (200 a 165 ppm), aparecem dois sinais mais intensos, que se referem provavelmente às carbonilas presentes na lignina devido à oxidação ocorrida no decorrer do processo. Ao se observar o pico na região de 126 ppm, pode-se notar que é um sinal relativo a $\text{C}\beta$ presentes em aldeídos insaturados, o que confirma a ocorrência de oxidação observada nos picos já citados (200 a 165ppm) e reforça a interpretação das análises discutidas anteriormente na técnica de espectroscopia no infravermelho.

As ligninas obtidas a partir dos experimentos realizados para a obtenção de maior massa de polpa também foram analisadas por espectroscopia de RMN ^{13}C . As Figuras 32 e 33 a seguir apresentam os espectros referentes às amostras de

Eucalyptus grandis e *Pinus taeda* obtidas pelos processos SFE, organossolve e pelo método Pepper de extração. Os espectros individuais também encontram-se no Anexo F.

Figura 32- Espectros de RMN ^{13}C das ligninas de *Eucalyptus grandis* obtidas nos processos SFE, organossolve e pelo método Pepper.

Figura 33- Espectros de RMN ^{13}C das ligninas de *Pinus taeda* obtidas nos processos SFE, organossolve e pelo método Pepper.

Observando os espectros apresentados nas Figuras 32 e 33, é possível verificar os sinais que aparecem nas três regiões principais do espectro, conforme discutido anteriormente (200-165 ppm referentes aos grupos carbonila, 165-100 ppm referentes aos átomos de carbono aromáticos e olefínicos e 100-20 ppm referentes aos átomos de carbono alifáticos).

Comparando os espectros apresentados na Figura 32 é possível perceber que dentro da comparação no mesmo processo, as ligninas de *Eucalyptus grandis* apresentam espectros coincidentes. Entretanto, fazendo a comparação entre os diferentes tamanhos (cavacos e cubos de 3,5 x 3,5 cm) dentro do mesmo processo de polpação, algumas diferenças são observadas. Para as amostras obtidas no processo SFE (cavacos e 3,5 x 3,5cm) e para a lignina obtida pelo método Pepper, o sinal relativo à região de 153 ppm apresentam-se mais intensos que os sinais apresentados nesta mesma região referentes às amostras de lignina obtidas no processo organossolve. Também na região entre ~ 60 a 70 ppm, referente aos C α em β -O-4, C α em α -éteres e C γ β - β esse sinais se apresentam menos intensos para as amostras organossolve.

Para o espectro referente à amostra de lignina de *Pinus taeda* obtida pelo método Pepper (Figura 33), conforme discutido anteriormente, foi verificada uma redução no sinal na região de 116 ppm, relativo às unidades de ácido p-cumárico que se encontram na planta ligados na região de interface com carboidratos, por meio de ligações tipo éster. Comparando os espectros apresentados na Figura 33 é possível perceber que as ligninas de *Pinus taeda* referentes às amostras P/O/C e P/SFE/3,5cm apresentam espectros coincidentes com algumas diferenças significativas quando comparados com as demais, as quais, quando comparadas entre si, também apresentam espectros coincidentes. Fazendo a comparação entre as amostras P/O/C e

P/SFE/3,5cm e as demais, algumas diferenças são observadas, dentre elas, a maior intensidade do sinal relativo à região de 153 ppm, referente a carbonos aromáticos de unidades fenil-propânicas eterificadas.

A Tabela 33 apresenta os teores de metoxila determinados pela análise de RMN ^{13}C para as diferentes amostras. As integrações foram realizadas fixando-se o valor 6 para a região correspondente aos seis carbonos aromáticos.

Tabela 33- Teor de metoxilas determinadas por RMN ^{13}C para as ligninas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda* obtidas nos processos SFE e organossolve de polpação e pelo método Pepper.

Amostras de lignina	OCH ₃ 56 ppm
<i>Eucalyptus grandis</i> – Método Pepper	1,9
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	1,7
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	1,2
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	1,3
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	1,2
<i>Pinus taeda</i> – Método Pepper	0,79
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	0,78
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	0,75
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	0,90
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	0,80

De acordo com os dados apresentados na Tabela 33, para as ligninas obtidas das amostras de *Pinus taeda*, não há grande variação para os teores de metoxila quando comparadas as diferentes amostras. Entretanto, para as amostras de *Eucalyptus grandis*, as ligninas obtidas pelo método Pepper e pelo processo SFE com o tamanho de amostra de 3,5 x 3,5 cm apresentaram maiores teores de metoxila (1,9 e 1,7 por unidade C₉ respectivamente), frente as demais, que apresentam valores na faixa de 1,2 a 1,3 por unidade C₉. Esta redução pode ser devida a reações de demetilação proporcionadas pelo processo de polpação que levaria à formação de hidroxilas fenólicas.

4.5.4- Análise elementar das ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂ e organossolve de polpação

Com o emprego de análises de composição elementar, é possível estimar a fórmula mínima da lignina denominada fórmula C₉, onde os demais componentes, oxigênio, hidrogênio e o teor de metoxilas, são quantificados em relação a nove unidades de átomos de carbono (referente à unidade fenil propânica apresentada na Figura 6a no item Introdução). Sendo assim, para complementar o estudo das ligninas obtidas no presente trabalho, foram realizadas análises para a obtenção da composição elementar dessas ligninas e os valores obtidos foram empregados nos cálculos para a determinação da fórmula C₉. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 34 a seguir.

Tabela 34- Porcentagens dos elementos C, H, O determinados por análise elementar e as fórmulas C₉ para as ligninas obtidas nos processos SFE, organossolve de polpação e pelo método Pepper.

Amostra	%C	%H	%O	Fórmula C ₉
<i>Eucalyptus grandis</i> – Método Pepper	58,5	5,9	35,6	C ₉ O ₃ H _{7,4} (OCH ₃) _{1,9}
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/3,5cm	56,2	6,6	37,2	C ₉ O _{3,6} H _{9,9} (OCH ₃) _{1,7}
<i>Eucalyptus grandis</i> /SFE/cavacos	56,0	6,2	37,0	C ₉ O _{3,8} H _{9,9} (OCH ₃) _{1,2}
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/3,5cm	62,8	6,2	31,0	C ₉ O _{2,5} H _{8,4} (OCH ₃) _{1,3}
<i>Eucalyptus grandis</i> /Organossolve/cavacos	62,1	5,9	32,0	C ₉ O _{2,7} H ₈ (OCH ₃) _{1,2}
<i>Pinus taeda</i> – Método Pepper	60,7	5,4	33,9	C ₉ O _{3,3} H _{8,2} (OCH ₃) _{0,8}
<i>Pinus taeda</i> /SFE/3,5cm	65,3	6,5	28,2	C ₉ O _{2,5} H _{9,4} (OCH ₃) _{0,8}
<i>Pinus taeda</i> /SFE/cavacos	66,1	6,2	27,7	C ₉ O _{2,2} H _{8,6} (OCH ₃) _{0,8}
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/3,5cm	66,0	6,6	27,4	C ₉ O _{2,2} H _{9,2} (OCH ₃) _{0,9}
<i>Pinus taeda</i> /Organossolve/cavacos	65,7	6,3	28,0	C ₉ O _{2,3} H _{8,8} (OCH ₃) _{0,8}

Além dos valores de C, H e O obtidos pela técnica de análise elementar, também se destacam os teores de metoxila obtidos com o emprego da técnica de espectroscopia de RMN ¹³C para o cálculo da fórmula C₉, porém agora, expressos considerando uma unidade de “monômero” (unidade fenil propânica) da molécula de lignina composta por nove carbonos.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 34 é possível observar uma redução dos teores de oxigênio das ligninas de *Pinus taeda* obtidas nos processos de polpação quando comparados com a lignina Pepper. Provavelmente, houve o fracionamento dessas ligninas durante o processo de recuperação das mesmas, onde os fragmentos mais solúveis, mais ricos em oxigênio e conseqüentemente com caráter mais polar, não foram recuperados por serem mais solúveis em água.

Conforme discutido anteriormente, foi verificada a redução dos teores de metoxila para algumas ligninas obtidas das amostras de *Eucalyptus grandis*. Para as amostras de ligninas de *Pinus taeda* não houve grande variação entre as diferentes amostras.

4.6- Polpação de *Pinus taeda* utilizando NH_3 no estado supercrítico

A utilização de dióxido de carbono foi uma alternativa a ser ensaiada no uso de extrações/reações no estado supercrítico devido às características particulares desta substância. Por ser um solvente inerte, o CO_2 possui limitações que o impedem de reagir com a lignina, não dissolvendo os produtos polares gerados pela reação dessa macromolécula com “diferentes reagentes”. Tais limitações podem ser total ou parcialmente sanadas pela adição de modificadores ou reagentes específicos, conforme discutido anteriormente.

Tendo em vista tais limitações, a amônia foi escolhida como outra alternativa devido a sua maior reatividade frente a lignina. Por ser um fluido polar (capacidade nucleofílica), a amônia em condições supercríticas pode proporcionar maior reatividade frente a lignina, e os modificadores (quando necessários), devem atuar na melhoria da capacidade solvente do sistema.

Para verificar o comportamento da amônia (em condições sub e supercríticas) no processo de polpação, foi realizado um estudo exploratório visando a observação das respostas de interesse (rendimento, teor de lignina residual e deslignificação) em diferentes experimentos, conforme discriminado a seguir:

- Estudos preliminares: Desempenho da amônia no processo de polpação sem a adição de modificadores;
- Estudo da influência de modificadores no desempenho da polpação com amônia.

4.6.1- Emprego de NH_3 sem adição de modificadores – estudos preliminares

Esse primeiro conjunto de experimentos utilizando amônia como fluido supercrítico teve como objetivo principal, conhecer a influência desse fluido no processo de polpação, assim como nas variáveis que regem o processo. Nesta etapa, foram realizadas extrações utilizando-se apenas NH_3 no estado sub ou supercrítico para verificar a reatividade desse fluido frente a lignina e comparar com os resultados apresentados com o uso de CO_2 isoladamente (Pimenta, 2002). Os experimentos foram realizados em modo dinâmico (em fluxo) com o emprego da madeira de *Pinus taeda* e as condições empregadas no processo estão relacionadas na Tabela 35.

Tabela 35- Estudos preliminares da polpação de *Pinus taeda* realizados em modo dinâmico. Emprego de NH_3 sem a adição de modificadores.

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Rendimento (%)	Perda de massa (%)
N1	20	25	20	93,0	7,0
N2	60	150	255	90,4	9,6
N3	25	120	100	93,9	6,1

Os experimentos relacionados na Tabela 35 foram realizados com cavacos industriais empregando-se apenas NH_3 (sem adição de modificadores). A temperatura, o tempo de extração e a pressão foram variados com o intuito de se fazer um estudo exploratório para observar o comportamento do uso de NH_3 na extração de ligninas.

Os dados relativos à perda de massa apresentados na Tabela 35, mostram que não houve formação de polpa ou extração de componentes macromoleculares, mas apenas a retirada de água e extrativos ocasionados pelo uso de NH_3 . Entretanto, a periferia dos cavacos ficou escura, mostrando que houve migração da lignina para a periferia dos cavacos. Adicionalmente, foi realizada uma extração com NaOH em refluxo com esses cavacos para verificar se essa lignina que sofreu migração seria

extraída com maior facilidade ou que caso já estivesse extraída, porém não dissolvida, o NaOH pudesse solubilizá-la. Foi utilizada uma solução de NaOH 15%, com proporção de 100mL de solução para cada 4g de cavacos, com o tempo de refluxo de 4 horas. Com o intuito de comparação, foram utilizados cavacos brutos (sem pré-extração com NH_3) e os cavacos pré-extraídos dos experimentos N2 e N3. Os resultados estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36- Extração de cavacos brutos e cavacos pré-extraídos de *Pinus taeda* com NH_3 em estado supercrítico empregando solução de NaOH 15%.

Amostras	Perda de massa (%)	Massa de lignina extraída (g)
Cavacos brutos	12,0	0,4772
N2	14,3	0,6636
N3	18,2	0,8844

Apesar da perda de massa de lignina dos cavacos pré-extraídos ter sido maior que nos cavacos brutos, essa diferença foi pequena, mostrando que mesmo havendo migração da lignina do interior dos cavacos para a periferia durante a extração com NH_3 em estado supercrítico, essa lignina não é facilmente removida, ainda que em condições mais severas (como o uso de NaOH sob refluxo).

Comparando os resultados reportados na Tabela 35 (emprego de NH_3 isoladamente) com os dados obtidos com o uso isolado de CO_2 supercrítico (Pimenta, 2002), (ambos com a madeira de *Pinus taeda*) é possível perceber que estes fluidos, quando empregados isoladamente, não promovem a retirada da lignina e como consequência, não proporcionam a formação de polpa celulósica, uma vez que não há a promoção de reações que envolvam a quebra de ligações químicas entre a lignina e os demais componentes da madeira. Esse comportamento, já era esperado para o emprego do CO_2 , que por ser um solvente inerte, possui limitações que o impedem de reagir com a lignina e de solubilizar os produtos polares gerados pela reação dessa macromolécula com outros reagentes empregados no processo,

necessitando assim, a adição de co-solventes (modificadores reativos) para sanar essas limitações. Entretanto, comparando com o dióxido de carbono, a amônia possui maior reatividade frente à lignina, e seria esperado que apesar de sua capacidade solvente limitada, sua reatividade fosse maior, devido a sua nucleofilicidade.

Nesse sentido, decidiu-se pela utilização de modificadores que melhorassem a capacidade solvente do sistema frente às substâncias polares geradas pelo processo, devido o poder solvente limitado da amônia. Os resultados relativos ao emprego de amônia com adição de modificadores são apresentados a seguir.

4.6.2- Emprego de NH_3 com adição de modificadores

Havendo a necessidade do uso de um modificador para sanar as limitações do emprego de amônia na solubilização das substâncias polares geradas pelo processo, a água foi escolhida para esse fim uma vez que possui essa função no processo soda convencional. O etanol, por ser um bom solvente para a lignina, também foi escolhido como modificador para verificar sua capacidade de solubilização frente aos produtos gerados pelo processo e misturas etanol/água também foram empregadas. Os resultados obtidos das polpações empregando amônia com o uso dos diferentes modificadores estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37- Polpação de *Pinus taeda* realizada com o emprego de amônia a 190°C, 204bar e 75 minutos em modo estático. Estudo do efeito da composição do co-solvente.

Amostra	Co-solvente	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
N4	20,0mL H ₂ O	64,0	20,9	56,1
N5	50,0mL ETOH/H ₂ O (1:1)	74,8	21,7	46,8
N6	50,0mL ETOH/H ₂ O (1:1)	71,6	20,6	51,6
N7	50,0mL ETOH/H ₂ O (1:1)	72,8	21,1	49,6
N8	50,0mL ETOH	80,7	27,1	28,3

Para o experimento N4, foi utilizado apenas o volume de 20mL de água como co-solvente para verificar o comportamento solvente da água frente a lignina. Ao término da reação, os cavacos se apresentaram escuros, comprovando a ocorrência de reações e possível migração da lignina para a periferia dos cavacos. Como o volume de água não foi suficiente para solubilizar os produtos gerados pelo processo, partiu-se para o experimento N5, onde o volume de co-solvente foi aumentado para 50mL, sendo adicionado etanol em mistura com a água (1:1/v:v).

Os cavacos obtidos no experimento N4 foram colocados em refluxo (parte com etanol e outra parte com dioxano) para comprovar se esses solventes (eficientes para solubilizar lignina) removeriam a lignina modificada. Após 4 horas em refluxo, os cavacos e a mistura solvente não apresentaram nenhuma modificação visual, indicando que não houve extração da lignina.

No experimento N5, onde foi aumentado o volume de co-solvente e adicionado etanol na mistura, houve vazamento de co-solvente. O experimento não foi interrompido, mas as mesmas condições foram repetidas no experimento N6, para verificar a eficiência da mistura co-solvente no processo.

No experimento N6 (repetição do N5), após o tempo de reação (75 minutos), o restritor foi aberto antes de iniciar a etapa de resfriamento do reator. A despressurização do reator foi realizada ainda na temperatura de trabalho para que a lignina solubilizada fosse retirada em forma de licor antes de se depositar novamente na periferia dos cavacos. No início, começou a pingar uma fração de licor negro, porém, após algumas gotas, começou a sair apenas a mistura solvente (gotas claras) sem a presença de lignina. O restritor foi então fechado e seguiu-se o procedimento normal de resfriamento e despressurização, a qual foi muito lenta, mas evidenciou ainda a presença de solvente no interior dos cavacos. Foi proposto então o

experimento N7 com as mesmas condições empregadas no experimento N6, mas com a diferença de que a despressurização fosse realizada lentamente, para que o licor fosse removido do interior dos cavacos.

No experimento N7, após o tempo de reação se completar (75 minutos) e após o resfriamento do reator até temperatura de 60°C, o restritor foi aberto proporcionando lenta despressurização, ainda que o cilindro de amônia tivesse permanecido aberto para efetuar a lavagem dos cavacos. Inicialmente saiu um considerável volume de licor negro, e após lenta despressurização (período de uma noite) o reator foi aberto, verificando que não houve formação de polpa.

O experimento N8 foi realizado apenas com 50mL de etanol como modificador, para verificar a capacidade solvente do etanol sem o uso de água. Durante o processo de aquecimento do reator, houve um rápido aumento da pressão, o restritor teve que ser aberto para que a pressão fosse aliviada e houve perda de parte do etanol adicionado. O gráfico apresentado na Figura 34 ilustra em forma de barras os resultados apresentados na Tabela 37.

Figura 34- Polpação de *Pinus taeda* com o uso de NH_3 em condições de elevada pressão. Efeito da composição do co-solvente.

De acordo com a Tabela 37 e com o gráfico apresentado na Figura 34 é observado que a extensão de deslignificação foi muito pequena, e o teor de lignina residual nas polpas, embora não apresente grande variação entre os experimentos realizados, se mostrou bastante elevado, comprovando que a utilização dos modificadores em estudo (água, etanol e mistura etanol/água) não levou à produção de polpa, embora sejam solventes para a lignina. Provavelmente, mesmo que em pequena extensão, ocorre a quebra entre as unidades fenilpropânicas da lignina e entre a lignina e os demais componentes da madeira, entretanto, essa lignina não foi solubilizada e se depositou novamente nos cavacos.

No experimento N4 onde foi empregada apenas água como modificador, houve maior queda no rendimento, ainda que o teor de lignina residual apresente pequena variação quando comparado com os demais experimentos. A queda no rendimento se deve à maior ocorrência de reações de hidrólise dos polissacarídeos nestas condições, uma vez que o teor de lignina residual não foi fortemente alterado. Comportamento contrário apresentou o experimento N8, onde foi empregado apenas etanol como modificador, com os maiores rendimentos e maiores teores de lignina residual dentre os experimentos apresentados na Tabela 37. Os demais experimentos (N5, N6 e N7) não apresentaram grandes variações, uma vez que foram empregadas as mesmas misturas co-solvente para a realização dos mesmos.

Em uma próxima etapa, foram realizados experimentos apenas com o uso de maior volume de água (50mL) para verificar se a água (em maior volume) proporcionaria a melhora da capacidade solvente da mistura amônia/água. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 38.

Tabela 38- Polpação de *Pinus taeda* realizada com o emprego de amônia, tempo de 75 minutos de reação em modo estático. Estudo do efeito da composição do co-solvente.

Amostra	Co-solvente	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
N9	50,0mL H ₂ O	63,8	50,5	-5,6*
N10	50,0mL H ₂ O	67,9	20,1	55,3
N11	20,0mL H ₂ O	63,2	21,1	56,3

* Esse valor negativo se deve à maior concentração de lignina na amostra obtida em relação à amostra original (cavacos brutos), uma vez que houve grande perda da fração de celulose e polioses durante o processo de polpação.

Como esses resultados fazem parte de um estudo exploratório visando a compreensão do processo de reação e extração, as demais variáveis empregadas para esses experimentos foram modificadas de acordo com os resultados obtidos a cada experimento realizado, e estão apresentadas a seguir:

- **N9:** T=190°C, P=32bar. O aquecimento do reator foi realizado antes que o registro para a entrada de amônia fosse aberto.
- **N 10:** T=190°C, P=204bar. O aquecimento do reator foi realizado normalmente, com a entrada de amônia no início do processo de aquecimento.
- **N 11:** T=200°C, P=135bar. Aquecimento normal, como em N 10.

O aquecimento do reator no experimento N9 foi realizado antes da entrada de amônia para que a pressão não sofresse excessivo aumento como consequência do aquecimento e não houvesse a necessidade da abertura do restritor e conseqüente perda de água. Entretanto, quando o registro para a entrada de amônia foi aberto, não houve o preenchimento do reator, uma vez que a pressão no seu interior ficou maior que a pressão do cilindro de amônia (P~8bar). Foi proposto então o experimento N10, com o aquecimento normal e a entrada de amônia no início do processo. Entretanto, o restritor teve que ser aberto para aliviar a pressão, que apenas com o aquecimento, se elevou rapidamente, mas não houve perda de água através do restritor.

O último experimento foi realizado para encerrar a série dos estudos exploratórios, e as condições nele empregadas foram semelhantes às empregadas por Bludworth e Knopf (1993). Dentre as condições empregadas por esses autores, a condição de $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P = 204\text{bar}$, tempo de 1 hora e 20% de água com o uso de amônia em estado supercrítico, levou a um teor de lignina Klason de 7,8%. Entretanto, no presente estudo, essa condição foi reproduzida, mas o teor de lignina Klason obtido foi de 21,1%. A grande diferença entre o procedimento realizado por esses autores e o presente procedimento é que a mistura água/amônia (já preparada) é introduzida em estado líquido no interior do vaso de extração. No presente trabalho, a água é introduzida primeiramente e após o fechamento do reator, a amônia é introduzida.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 38, fica claro que, em maior extensão, a queda no rendimento se deve às reações de hidrólise dos polissacarídeos ocorridas durante o processo, e em menor extensão à remoção de lignina, uma vez que dentre todos os experimentos realizados, o teor de lignina residual não se mostrou muito diferente, oscilando entre 20,1 a 27,1% (com exceção ao experimento N9, onde o teor de lignina residual foi de 50,5%). Comparando os três experimentos apresentados na Tabela 38, é possível observar que o rendimento do experimento N10 se mostrou um pouco mais elevado (67,9%) frente aos experimentos N9 e N11 (63,8 e 63,2% respectivamente). Um aumento na pressão de trabalho pode ser responsável por minimizar as reações de hidrólise dos polissacarídeos ocorridas, ainda que a temperatura de trabalho empregada no experimento N11 tenha sido superior (200°C) aos demais (190°C), proporcionando também a ocorrência dessas reações.

4.7- Composição de polissacarídeos das amostras obtidas no processo SFE/NH₃

As amostras obtidas no processo SFE/NH₃ tiveram a composição de polissacarídeos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A partir desses resultados, foi possível efetuar o balanço de massas com a finalidade de se conhecer melhor a composição química destas amostras. A Tabela 39 apresenta a composição química das amostras em estudo e da madeira empregada (*Pinus taeda*).

Tabela 39- Composição química da madeira e das amostras de *Pinus taeda* obtidas no processo SFE/NH₃.

Amostras	Lignina (%)	Celulose (%)	Polioses (%)
Madeira bruta	30,5	43,1	20,2
N4	20,9	60,71	10,14
N5	21,7	53,56	19,30
N6	20,6	54,48	21,24
N7	21,1	56,23	21,36
N8	27,1	47,80	19,70
N9	50,5	45,56	0,18
N10	20,1	60,40	18,34
N11	21,1	62,62	12,10

Comparando os resultados apresentados na Tabela 39 com os respectivos rendimentos e teores de lignina residual é possível observar que para todos os experimentos há uma pequena perda da fração de celulose. Ainda que o emprego de amônia não tenha se mostrado muito eficiente, é possível observar que apenas o emprego de água no processo (experimento N9) não proporciona a remoção de lignina da madeira, mas apenas reações de hidrólise dos polissacarídeos (teor de polioses igual a 0,18%).

Comparando os experimentos N4, N10 e N11 com os demais, pode-se observar que houve maior perda da fração de polioses e lignina devido a presença de água associada à presença de amônia. Para os experimentos onde foi empregado etanol na mistura co-solvente (N5, N6, N7 e N8) foi observado que o etanol inibe a

saída dos polissacarídeos, proporcionando apenas a remoção de uma pequena fração de lignina.

4.8- Análise das ligninas obtidas no processo SFE/ NH_3 de polpação

4.8.1- Análise das ligninas obtidas no processo SFE/ NH_3 por FT-IR

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de lignina extraídas a partir da técnica SFE com o emprego de NH_3 também foram analisados de acordo com os valores característicos das bandas de absorção de ligninas de madeiras de coníferas (spruce) apresentados anteriormente na Tabela 27 no item 4.5.1. A Tabela 40 apresenta as bandas de absorção e as respectivas intensidades para essas amostras de lignina e a Figura 35 apresenta os respectivos espectros relativos a essas amostras. Os espectros individuais encontram-se no Anexo G.

Figura 35- Espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas na polpação SFE/ NH_3 de *Pinus taeda*. *A amostra “Lignina sem amônia” é referente à lignina extraída dos cavacos brutos em refluxo com NaOH (vide Tabela 36).

Tabela 40- Atribuições das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas de *Pinus taeda* obtidas no processo SFE/NH₃.

Lignina Processo								Origem das Absorções
N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	
3417	3415	3427	3402	3428	3417	3428	3396	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
2923	2925	2927	2927	2929	2930	2920	2920	Estiramento assimétrico C-H alifático
2851	2860	2851	2861	2852	2851	2835	2856	Estiramento simétrico C-H alifático
1690	-	1660	-	-	1699	-	-	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1600	1601	1600	1599	1601	1603	1599	1603	Vibração do anel aromático
1507	1506	1510	1510	1512	1513	1509	1513	Vibração do anel aromático
1453	1451	1462	1462	1463	1453	1461	1448	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1424	1425	1425	1424	1425	1425	1416	-	Vibração do anel aromático
1373	1364	1364	1364	1364	1364	1373	1374	Deformação simétrica CH ₃
-	-	-	-	-	-	-	-	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila condensada
1268	1268	1268	1268	1269	1269	1267	1273	Deformação anel guaiacila
1220	1223	1221	1220	1218	1212	1214	-	Deformação axial de éter para guaiacila não condensada
-	-	-	-	-	-	-	-	Deformação C-H aromático unidades guaiacila no plano
1129	1126	1129	1129	1127	1126	1125	1120	Deformação C-H aromático unidades siringila no plano
-	-	1083	1083	-	-	-	-	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático
1031	1020	1033	1032	1031	1029	1033	1041	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário
871/643	845/642	857/618	857/618	857/620	863/798	863/616	845/618	Deformação C-H aromática fora do plano

Observando a Figura 35 é possível perceber grandes diferenças entre os sinais apresentados nos espectros. A banda 1700 cm⁻¹ aparece mais intensa para a amostra N9 e com pouca intensidade e valor de absorbância para as amostras N4, N6 e cavacos brutos, não sendo observadas bandas relativas a essa intensidade de absorbância para as demais amostras. Essa banda corresponde ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos, onde pode ter havido ocorrência de maior extensão de oxidação de funções alcoólicas dessas amostras durante o processo (Lin e Dence, 1992).

É observado que as bandas relativas às intensidades de absorvência de 1140cm^{-1} (relativa a deformação C-H aromático em unidades guaiacila no plano) e às intensidades de absorvência de 1325 a 1330 cm^{-1} (relativa a deformação C-O de unidades guaiacila condensada) não aparecem para nenhuma das amostras apresentadas na Figura 35 (Lin e Dence, 1992).

O espectro relativo à amostra N5 apresentou resolução muito baixa, o que impossibilita qualquer interpretação. Em geral, os espectros obtidos forneceram poucas informações sobre as eventuais alterações estruturais sofridas por estas ligninas e as análises elementares e de cromatografia de permeação em gel destas amostras (apresentadas a seguir), fornecem subsídios que auxiliam na interpretação destes espectros.

4.8.2- Análise das ligninas obtidas no processo SFE/ NH_3 por cromatografia de permeação em gel (GPC)

As ligninas obtidas no processo SFE com o uso de amônia também foram submetidas a análise por GPC. A Tabela 41 a seguir apresenta os valores de massa molar média em número ($\overline{Mn}$), em massa ($\overline{Mw}$) e o valor da polidispersividade das ligninas obtidas, utilizando o detector de ultravioleta. Esta tabela não reporta os resultados relativos às amostras N4, N5, N8, N9, N10 uma vez que estas não se apresentaram solúveis no solvente empregado nesta análise (tetraidrofurano).

Tabela 41- Valores de $\overline{Mn}$, $\overline{Mw}$ e dispersividade para as ligninas obtidas nas polpações SFE/NH₃ com o emprego de cavacos de *Pinus taeda* e para o método Pepper, utilizando o detector de ultravioleta.

Amostras	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
Método Pepper	1439	6527	4,5
Lignina sem NH ₃	723	1106	1,5
NH ₃ - T=150°C	701	1044	1,5
NH ₃ - T=120°C	788	1204	1,5
N6	487	688	1,4
N7	506	718	1,4
N9	748	1106	1,5

Comportamento semelhante às ligninas obtidas nos processos SFE/CO₂, as ligninas obtidas pelo processo SFE/NH₃ também apresentaram fragmentos com massas molares inferiores ($\overline{Mw}$) aos apresentados pelo método Pepper, o qual apresenta também maior número de fragmentos de ligninas com massas molares diferentes, evidenciado pelo aumento na polidispersividade destas ligninas. Conforme discutido, este comportamento é esperado uma vez que a lignina obtida pelo método Pepper preserva ao máximo as características da lignina na madeira (estruturalmente), servindo como parâmetro para avaliar as modificações ocorridas durante o processo de deslignificação.

Os valores reportados na Tabela 41 mostram que as ligninas obtidas nas polpações SFE/NH₃ apresentam comportamento semelhante quando analisadas pelo detector de ultravioleta. Quando analisados os valores de $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ é possível perceber que estes apresentam a mesma dispersividade, mostrando que, em geral, as moléculas presentes nestas amostras apresentam em média, massas molares situadas em mesmo tamanho, podendo indicar extração de moléculas de baixa massa molecular já existentes. Analisando estes valores em função dos teores de lignina residual nas polpas obtidas, foi verificado, que essas amostras não apresentam grande variação nos valores de lignina Klason sendo previsto que os valores de dispersividade apresentariam-se constantes.

Comparando as ligninas obtidas no processo SFE/NH₃ com as obtidas no processo SFE/CO₂ é observado que as primeiras apresentam fragmentos com massas molares inferiores ($\overline{M_w}$), o que se justifica pelo elevado teor de lignina residual presente nestas amostras uma vez que as ligninas solubilizadas no início dos processos de deslignificação apresentam menores massas molares, sendo que a remoção de ligninas com maiores massas molares somente ocorrerá após o aumento da permeabilidade da parede celular, promovida pela remoção de polioses.

4.8.3- Análise elementar das ligninas obtidas no processo SFE/NH₃

As ligninas obtidas no processo SFE/NH₃ também foram analisadas quanto à composição elementar e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 42 a seguir.

Tabela 42- Porcentagens dos elementos C, H, O, N obtidos por análise elementar para as ligninas obtidas no processo SFE/NH₃.

Amostra	%C	%H	%O	%N
<i>Pinus taeda</i> – Método Pepper	60,7	5,4	33,9	-
Lignina sem NH₃	52,6	6,5	40,9	-
NH₃/T=120°C	51,2	6,5	41,2	1,1
NH₃/T=150°C	53,6	6,4	38,1	1,9
N4	60,0	5,1	29,7	5,2
N5	59,6	5,5	30,4	4,5
N6	62,3	6,2	27,7	3,8
N7	63,1	6,4	26,7	3,8
N8	58,5	6,1	31,7	3,7
N9	65,4	5,5	26,1	3,0
N10	60,3	5,7	29,9	4,1
N11	57,2	5,3	30,0	7,5

De acordo com os dados apresentados na Tabela 42 é possível observar que para algumas amostras de lignina de *Pinus taeda* obtidas houve uma redução dos teores de oxigênio quando comparadas com a lignina Pepper. Provavelmente, houve o fracionamento dessas ligninas durante o processo de recuperação das mesmas,

onde os fragmentos mais solúveis, mais ricos em oxigênio e conseqüentemente com caráter mais polar, não foram recuperados por serem mais solúveis em água.

É verificado também que houve incorporação de nitrogênio nas ligninas extraídas com NH_3 , o que comprova que durante o processo, junto com as reações que proporcionam a deslignificação, existem também ligações entre a amônia e os fragmentos de lignina gerados.

4.9- Estudo da influência do co-solvente na eficiência do processo SFE

A escolha da mistura solvente é de fundamental importância para a eficiência do processo. Assim, foi realizado um estudo para verificar o desempenho de diferentes solventes orgânicos, em mistura com água, no processo SFE de polpação.

Nesta etapa do trabalho, o estudo da influência dos diferentes álcoois alifáticos no processo de polpação SFE utilizando *Pinus taeda* (anteriormente realizado por Pimenta, 2002) servirá como comparação para as polpações realizadas com outros diferentes modificadores (acetona/água e dioxano/água).

Os experimentos com os álcoois alifáticos foram realizados com variação simultânea de três variáveis (pressão, temperatura e composição da mistura co-solvente) para o sistema CO₂/álcool/água e o tempo fixado em 75 minutos. Neste planejamento fatorial 2³, com dois níveis e um ponto central (feito em triplicata para testar a reprodutibilidade do sistema), foram realizadas polpações com os cinco diferentes álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol). As Tabelas 43 e 44 apresentam os dados do planejamento utilizado e sua respectiva matriz. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 45 a 49, a seguir.

Tabela 43- Fatores e níveis utilizados no estudo da polpação de *Pinus taeda* para o sistema álcool/água.

Níveis	Fatores		
	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Co-solvente (% de álcool)
0	160	170	60
+	255	190	75
-	65	150	45

Tabela 44- Matriz de planejamento fatorial utilizada no planejamento para o sistema álcool/água.

Experimento	Pressão	Temperatura	Co-solvente
0 (1x)	0	0	0
0 (2x)	0	0	0
0 (3x)	0	0	0
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-

Tabela 45- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema etanol/água. Tempo fixado em 75 minutos (Pimenta, 2002).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Solvente (%Etanol)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
0 (1x)	160	170	60	6,4	40,9	91,4
0 (2x)	160	170	60	6,3	41,2	91,5
0 (3x)	160	170	60	8,1	46,5	87,7
1	255	190	75	21,8	49,9	64,4
2	255	190	45	8,4	38,7	89,4
3	255	150	75	25,7	79,7	33,0
4	255	150	45	10,0	47,1	84,7
5	65	190	75	10,1	46,1	84,7
6	65	190	45	8,8	29,7	91,4
7	65	150	75	14,1	51,2	76,4
8	65	150	45	8,2	45,6	87,8

Tabela 46- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema metanol/água. Tempo fixado em 75 minutos (Pimenta, 2002).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Solvente (% metanol)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
0 (1x)	160	170	60	13,2	49,3	78,7
0 (2x)	160	170	60	15,4	53,2	73,2
0 (3x)	160	170	60	8,9	49,8	85,5
1	255	190	75	24,9	74,1	39,7
2	255	190	45	8,6	34,6	90,2
3	255	150	75	26,5	84,1	27,0
4	255	150	45	20,5	61,4	58,8
5	65	190	75	16,5	57,0	69,2
6	65	190	45	22,2	38,1	72,3
7	65	150	75	22,1	72,9	47,3
8	65	150	45	11,6	48,4	81,6

Tabela 47- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema 1-propanol/água. Tempo fixado em 75 minutos (Pimenta, 2002).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Solvente (% propanol)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
0 (1x)	160	170	60	8,0	42,7	88,8
0 (2x)	160	170	60	10,1	45,5	85,0
0 (3x)	160	170	60	12,0	44,0	83,0
1	255	190	75	27,3	63,4	43,4
2	255	190	45	7,3	31,6	92,5
3	255	150	75	25,1	87,5	28,2
4	255	150	45	4,1	41,9	94,4
5	65	190	75	13,7	37,8	83,1
6	65	190	45	4,5	20,0	97,1
7	65	150	75	21,4	64,0	55,2
8	65	150	45	2,4	41,0	96,8

Tabela 48- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema 1-butanol/água. Tempo fixado em 75 minutos (Pimenta, 2002).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Solvente (% butanol)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
0 (1x)	160	170	60	16,4	47,8	74,4
0 (2x)	160	170	60	15,6	48,3	75,3
0 (3x)	160	170	60	15,0	48,1	76,4
1	255	190	75	32,2	54,9	42,2
2	255	190	45	17,6	23,3	86,6
3	255	150	75	27,0	75,0	33,8
4	255	150	45	8,3	42,5	88,5
5	65	190	75	24,2	44,1	65,1
6	65	190	45	0,9	23,2	99,3
7	65	150	75	15,6	50,1	74,4
8	65	150	45	7,7	45,8	88,5

Tabela 49- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema 1-pentanol/água. Tempo fixado em 75 minutos (Pimenta, 2002).

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Solvente (% pentanol)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
0 (1x)	160	170	60	25,3	54,6	54,8
0 (2x)	160	170	60	21,7	51,0	63,8
0 (3x)	160	170	60	22,3	49,0	64,3
1	255	190	75	50,2	30,9	49,3
2	255	190	45	25,0	18,1	85,2
3	255	150	75	29,2	85,3	18,5
4	255	150	45	23,1	53,9	59,3
5	65	190	75	55,1	20,2	63,6
6	65	190	45	5,5	31,6	94,3
7	65	150	75	24,2	54,5	56,9
8	65	150	45	3,2	37,1	96,1

Dentre os resultados obtidos nestes experimentos, foram escolhidas as condições referentes aos experimentos 2, 4, 6 e 8 (marcadas em vermelho nas

respectivas tabelas), para o emprego de acetona e dioxano na mistura co-solvente, uma vez que o uso de 45% de solvente orgânico na mistura co-solvente produz polpas com menores teores de lignina residual. Também foi escolhida uma condição central de pressão e temperatura (mesmas empregadas para os álcoois alifáticos). Entretanto, os experimentos foram realizados com a mesma porcentagem de solvente orgânico na mistura co-solvente (45% e não 60%), com o intuito de comparar com os demais experimentos onde foram variadas temperatura e pressão, mas foi empregado o mesmo modificador. Os resultados obtidos no estudo da influência do uso de acetona e dioxano encontram-se nas Tabelas 50 e 51 respectivamente.

Tabela 50- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema acetona/água com 45% de acetona. Tempo fixado em 75 minutos.

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
A1	255	150	26,9	64,0	43,6
A2	255	190	18,2	38,7	76,9
A3	160	170	11,3	37,4	86,1
A4	65	150	14,3	48,6	77,2
A5	65	190	8,7	34,2	90,2

Tabela 51- Resultados obtidos na polpação de *Pinus taeda* para o sistema dioxano/água com 45% de dioxano. Tempo fixado em 75 minutos.

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Lignina Klason (%)	Rendimento (%)	Deslignificação (%)
D1	255	150	3,0	39,1	96,2
D2	255	190	4,4	31,4	95,5
D3	160	170	2,3	34,1	97,4
D4	65	150	3,8	39,7	95,1
D5	65	190	2,5	28,3	97,7

Com a análise dos resultados apresentados nas Tabelas 45 a 51 é possível verificar que, em geral, o efeito da pressão, considerado isoladamente, indica que menores pressões produziram os menores teores de lignina residual, com as melhores extensões de deslignificação. A variação da temperatura do processo produziu

sempre o mesmo efeito, com a obtenção de maiores extensões de deslignificação na temperatura de 190°C, com grande perda de massa. Os experimentos realizados na temperatura de 150°C produziram sempre maiores rendimentos.

Os resultados apresentados indicam claramente que as misturas contendo 45% de solvente orgânico e temperatura de 190°C são mais efetivas em promover a remoção de ligninas e polioses do tecido vegetal, sendo que em alguns casos, esta ação se estende também para a fração de celulose. Este comportamento pode ser explicado pela maior capacidade de hidrólise da mistura rica em água e do já esperado efeito da temperatura.

O emprego de etanol, 1-propanol ou 1-butanol na mistura co-solvente leva a maiores extensões de deslignificação quando empregadas misturas solvente mais ricas em água (45% de álcool), associadas a temperaturas mais elevadas (190°C), ainda que temperaturas menores combinadas com essas mesmas misturas solvente tenham levado à elevadas extensões de deslignificação.

Quando observado o comportamento do 1-pentanol na mistura co-solvente, pode-se perceber que a combinação de elevadas pressões, baixas temperaturas e misturas mais ricas em água provocam baixa deslignificação. Entretanto, independente da temperatura empregada, o uso de baixas pressões produz elevadas extensões de deslignificação.

O emprego de metanol não produziu bons resultados para a extensão de deslignificação, uma vez que esse não é um bom solvente para a lignina. Resultados semelhantes foram observados por Balogh e colaboradores, em estudos realizados utilizando esse mesmo solvente para a extração organossolve de *Pinus caribaea*, indicando a pouca eficiência do metanol para a extração de ligninas dessa espécie (Balogh e col., 1992). Apesar da ineficiência do metanol para a extração de ligninas

de coníferas, esse solvente mostrou-se bastante eficiente quando empregado em extrações utilizando bagaço de cana-de-açúcar, alcançando teores de deslignificação da ordem de 93,0% (Pasquini, 2004).

Os experimentos relativos ao ponto central do planejamento dos álcoois alifáticos foram feitos em triplicata para se testar a reprodutibilidade do processo. Apesar do uso de cavacos industriais, a repetição desses experimentos mostrou que o sistema apresenta uma boa reprodutibilidade.

Para a acetona, independente da temperatura, as elevadas pressões produziram os maiores teores de lignina residual. As elevadas temperaturas promoveram elevada perda de massa ainda que os teores de lignina residual tenham sido elevados, o que mostra que a associação de elevadas temperaturas com misturas co-solvente mais ricas em água (45% de acetona) favorecem a hidrólise dos polissacarídeos e podem provocar a degradação da fração celulósica dos tecidos vegetais, acarretando em maiores perdas de massa (Li e Kiran, 1988). Entretanto, em estudos realizados com o uso de acetona em processos organossolve convencionais para a madeira de *Eucalyptus urograndis*, foram obtidos baixos teores de lignina residual (7,5%) com elevado rendimento de polpa (61,1%) quando empregada mistura acetona/água (1:1/v:v) (Perez e col., 1997).

Dentre os solventes orgânicos utilizados neste estudo, o dioxano foi o que se apresentou menos sensível com relação às variáveis do processo, ainda que o uso de temperaturas mais elevadas tenha levado a maiores perdas de massa. Dioxano e 1-propanol foram os solventes que levaram às maiores extensões de deslignificação com os menores teores de lignina residual, juntamente com a condição realizada no experimento 06 quando usado 1-butanol (sendo este o menor teor de lignina residual reportado pelas polpas obtidas neste trabalho, 0,9%).

5- Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho destacam algumas características do uso de dióxido de carbono em condições sub - supercríticas nos processos de polpação de madeira de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* para a produção de polpas celulósicas.

Para os três processos estudados (kraft, organossolve e SFE), foi observada a maior resistência das madeiras de coníferas frente as reações de deslignificação quando comparadas com as madeiras de folhosas.

Quanto à dimensão das amostras, os processos kraft e organossolve apresentaram o mesmo comportamento indicando maior sensibilidade (ainda que o processo kraft se apresente mais sensível).

O processo SFE/CO₂ se mostra mais eficiente para amostras de maiores dimensões em função da eficiência do meio solvente em promover as reações de deslignificação e à maior difusibilidade promovida pelo dióxido de carbono em elevadas pressões.

O sistema solvente SFE/CO₂/etanol/água mostrou-se pouco eficiente na dissolução da lignina liberada e em conjunto com os efeitos de despressurização (ao término da polpação), proporcionou uma maior concentração de lignina nas regiões periféricas dos blocos de madeira de menores dimensões.

Os maiores teores de celulose são obtidos quando utilizadas amostras de menores tamanhos para a técnica organossolve e de maior tamanho com a técnica SFE, e dentre todas as amostras obtidas por essas técnicas, a que possui seção quadrada de 3,5 x 3,5 cm/SFE e a 0,5 x 0,5 cm/organossolve (*Eucalyptus grandis*) foram as que apresentaram menores teores de lignina residual com maior preservação de celulose.

A amostra de seção quadrada 3,5 x 3,5 cm/SFE apresentou o maior valor de holocelulose dentre as demais polpas SFE e organossolve analisadas, evidenciando um elevado rendimento de polpa livre de lignina.

No processo kraft, para as amostras de menores dimensões (blocos de 0,5 x 0,5 cm de seção quadrada, cavacos industriais e serragem) a eficiência se manifestou de forma acentuada e as polpas obtidas nestas condições apresentaram os menores teores de lignina residual e as maiores extensões de deslignificação dentre todas as polpações ensaiadas neste trabalho.

O processo organossolve não se mostrou eficiente para o emprego de madeiras de coníferas, uma vez que a extensão de deslignificação foi pequena e os teores de lignina residual se apresentaram bastante elevados.

Houve maior preservação de polioses para as polpas de *Pinus taeda* que para as polpas de *Eucalyptus grandis*, como consequência de maior ocorrência de reações de hidrólise dos polissacarídeos nas polpações de *Eucalyptus grandis* em função das maiores extensões de deslignificação alcançadas.

Os teores de celulose foram mais preservados frente às polioses, evidenciando que as reações de hidrólise ocorrem preferencialmente com o envolvimento de polioses.

Para as amostras de *Pinus taeda*, com exceção aos cavacos, todas as demais dimensões empregadas na polpação organossolve apresentaram polpas com teores de celulose inferiores aos demais processos em estudo (kraft e SFE).

Para as amostras de *Eucalyptus grandis*, todas as polpas organossolve apresentaram maiores teores de celulose que as polpas kraft obtidas da mesma espécie e com as mesmas dimensões. Entretanto, para as maiores dimensões (3,5 x 3,5 cm e 2,5x 2,5 cm), as polpas organossolve de *Eucalyptus grandis* apresentaram

menores teores de celulose frente às polpas obtidas com as mesmas dimensões no processo SFE. Para as demais dimensões, o processo organossolve também supera o SFE em relação ao teor de celulose nas polpas.

As polpas E/SFE/3,5cm, E/O/C e E/O/3,5cm não apresentaram diferença entre os valores de rendimento bruto e depurado, uma vez que a quantidade de rejeitos foi mínima ou não existiu.

Os valores de lignina Klason também se apresentaram os mesmos, com exceção da polpa E/O/3,5cm. Para as demais amostras há uma maior queda nos valores de rendimento depurado comparados com os valores de rendimento bruto, seguidos também de uma queda nos teores de lignina residual e conseqüente melhora na deslignificação.

As polpas depuradas e branqueadas não apresentaram variação no teor de polioses evidenciando a preservação da fração de polissacarídeos e como conseqüência, que o branqueamento não proporcionou a ocorrência de reações de hidrólise.

As polpas P/SFE/3,5cm e E/SFE/3,5cm mostraram maior facilidade para o branqueamento alcançando os maiores valores de alvura quando comparadas dentro da mesma espécie. Comportamento contrário foi observado para as amostras E/SFE/C e E/O/3,5cm as quais se apresentaram mais resistentes ao branqueamento.

Os valores de viscosidade apresentam variação regular quando combinados com o rendimento e a deslignificação, sendo o resultado de uma maior extensão das reações de hidrólise proporcionadas pelas condições mais severas proporcionadas pelos processos organossolve e SFE com amostras de cavacos. Para as amostras de maior tamanho (E/SFE/3,5cm), o processo SFE se mostrou menos severo.

As polpas não apresentaram modificação no arranjo cristalino quando comparados os diferentes processos de polpação e os diferentes tamanhos de amostra empregados ainda que as amostras de *Eucalyptus grandis* tenham apresentado valores de índice de cristalinidade superiores aos das amostras de *Pinus taeda*.

Todas as polpas apresentaram graus de cristalinidade um pouco superiores aos reportados pelas respectivas madeiras, como consequência da solubilização ou remoção preferencial de regiões amorfas durante o processo de deslignificação.

O uso isolado de amônia como fluido supercrítico, não proporcionou formação de polpa ou extração de componentes macromoleculares, mas apenas a retirada de água e extrativos. Entretanto, a periferia dos cavacos ficou escura, mostrando que houve migração da lignina para o exterior dos cavacos.

Comparando os fluidos dióxido de carbono e amônia quando empregados isoladamente, fica evidente que não há a promoção da retirada da lignina e como consequência, não há a formação de polpa celulósica.

O uso de diferentes modificadores associados a amônia supercrítica também não proporcionou remoção eficiente de lignina e como consequência, não houve formação de polpa mostrando que a utilização de amônia em condições supercríticas não se mostra efetiva para a produção de polpas celulósicas (pelo menos nas condições empregadas neste trabalho).

As ligninas obtidas pelo uso do processo organossolve sofreram maiores reações de oxidação quando comparadas às ligninas dos processos kraft e SFE/CO₂.

As ligninas obtidas nas polpações realizadas com o uso de amônia forneceram espectros com baixa resolução, impossibilitando uma interpretação mais detalhada dos mesmos ainda que as análises elementares tenham apresentado a evidência de incorporação de nitrogênio nestas ligninas.

Os resultados apresentados nas análises de GPC mostram que as ligninas solubilizadas no início do processo de polpação apresentam massas molares menores e a remoção de ligninas com maiores massas molares somente ocorre após o aumento da permeabilidade da parede celular, promovida pela remoção de polioses.

O comportamento exibido com o uso dos diferentes modificadores na mistura co-solvente indica que as misturas contendo 45% de solvente orgânico e temperatura de 190°C são mais efetivas em promover a remoção de ligninas e polioses do tecido vegetal.

O emprego de água na mistura co-solvente se mostrou essencial em todos os experimentos estudados (SFE/CO₂ e organossolve), tanto na participação das reações de hidrólise quanto para a solvatação da lignina extraída.

Em geral, as menores pressões produziram menores teores de lignina residual e maiores extensões de deslignificação.

Com exceção ao metanol e a acetona, esse comportamento se mostrou válido para todos os demais solventes em estudo.

Os maiores teores de lignina residual foram obtidos com o uso de metanol, indicando que este não é um bom solvente para a remoção da lignina de madeiras de coníferas.

Os experimentos que utilizaram 1-propanol e dioxano na mistura co-solvente correspondem às condições que apresentaram as maiores extensões de deslignificação e quando analisadas em função do teor de lignina residual e rendimento, as polpas obtidas podem ser consideradas as melhores dentre os demais solventes, mostrando assim que a escolha da mistura co-solvente é indispensável para a eficiência do processo.

Enfim, o sistema empregado neste trabalho (SFE/CO₂), operado em condições de elevada pressão, mostrou que é possível realizar a deslignificação de madeiras de interesse industrial (*Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*). Dentre outras, o emprego de amostras de maiores dimensões, o tempo reduzido para a obtenção de polpa, a não necessidade de adição de substâncias inorgânicas ao processo (demandam complexidade nos processos de recuperação e elevado custo) e a facilidade de recuperação da lignina extraída, são vantagens que merecem ser destacadas e exploradas. No entanto, esta técnica ainda é pouco explorada e para que atinja escala industrial, estudos em escala piloto devem ser realizados tanto para o sistema quanto para o custo de implantação e operação em larga escala.

6- Considerações finais

Através da leitura da presente Tese foi possível comprovar que todos os estudos propostos no item 2 (Objetivos) foram concretizados. Entretanto, durante o desenvolvimento do trabalho, foram aparecendo novas idéias sobre uma série de temas a ele relacionados, que justificariam o início de novas linhas de pesquisa ou uma continuação do mesmo para esclarecer algumas dúvidas e curiosidades.

Partindo de que este é um trabalho realizado em nível acadêmico e procura desenvolver o emprego de maiores tamanhos de amostras para a realização de um processo de polpação a elevada pressão e que utilize métodos menos contaminantes, mais rápidos e baratos que os convencionais, parece interessante ressaltar algumas sugestões que possam orientar o desenvolvimento de futuras buscas de soluções práticas:

- ✓ Aprofundar o estudo do uso do tamanho da amostra utilizando digestores pilotos de vários litros de capacidade para que possam ser empregados toretes de madeira para a realização do processo de polpação;
- ✓ Realizar um estudo detalhado de refino das polpas obtidas nos diferentes processos estudados, com o auxílio de um refinador de laboratório adequado, antes de se proceder a formação de folhas de papel, uma vez que com uma mesma polpa obtida, pode-se conseguir folhas de papel com diferentes propriedades mecânicas, segundo o refino empregado (como nas folhas de papel de filtro ou nas folhas de papel vegetal). Desta forma, os diferentes processos de polpação considerados poderiam ser mais valorizados;

- ✓ Realizar um estudo mais detalhado sobre várias seqüências de branqueamento (empregadas pela indústria e também utilizando a técnica SFE) para uma mesma polpa obtida para que seja atingido um elevado grau de alvura melhorando assim as propriedades dos papéis a serem formados.

7- Referências bibliográficas

- ACDA, M.; MORRELL, J. J.; LEVIEN, K. L. Effect of process variables on supercritical fluid impregnation of composites with tebuconazole. **Wood and Fiber Science**, v. 29, n. 3, p. 282-290, 1997.
- ANDRADE, J. O. M. Estudos sobre a influência da espessura dos cavacos de eucalipto sobre a qualidade da celulose Kraft correspondente. **O Papel**, v. 39, n. 10, p. 55-59, 1978.
- AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv pulping – a review. **Tappi Journal**, v. 72, n. 38, p. 169-175, 1989.
- BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, A. M. C. Solvent Effects on Organosolv Lignin from *Pinus caribaea*. **Holzforschung**, v. 46, p. 4, 1992.
- BALOGH, Débora Terezia. **Efeito de variáveis do processo na deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis***. 1993. 110f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- BARREIROS, R. M.; SANSÍGOLO, C. A. Estudo comparativo das madeiras de *Pinus caribaea* var *hondurensis* e *Pinus oocarpa* para produção de celulose kraft. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 2004, Córdoba. **Anais...** Espanha: CIADICYP, 2004. p. 1-8.
- BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Madeiras de coníferas e folhosas na fabricação de celulose Kraft no Brasil e nos Estados Unidos da América, um estudo comparativo. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABTCP, 8., 1975, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1975. p. 15-20.
- BARROTTI, S. L. B.; BERGMAN, S. Propriedades do papel e ensaios para sua avaliação. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação do papel. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1988. v. 2, p. 819-842.
- BIERMANN, C. J. **Essentials of Pulping and Papermaking**. London: Academic Press, 1993. 472 p.
- BLAND, D. E. The composition and analysis of *eucalypt* woods. **Appita**, v. 38, n. 4, p. 291-294, 1985.
- BLUDWORTH, J.; KNOPF, F.C. Reactive extraction of lignin from wood using supercritical ammonia-water mixtures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 6, n. 4, p. 249-254, 1993.

BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience, 1967. 882 p.

BUSCHLEDILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 6, p. 967-979, 1992.

CAMEL, V.; TAMBUTE, A.; CAUDE, M. Analytical-scale supercritical-fluid extraction – A promising technique for the determination of pollutants in environmental matrices. **Journal of Chromatography**, v. 642, n. 1-2, p. 263-281, 1993.

CASTRO, M. D. L.; TENA, M. T.; VALCARCEL, M. **Analytical Supercritical Fluid Extraction**. Berlin: Springer - Verlag, 1994. 321 p.

CURVELO, Antonio Aprigio da Silva. **Processos de deslignificação organossolve**. 1992. 94 f. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, R. A. M. C.; BALOGH, D. T.; MONTANARI, S.; BOTARO, V. R. Seletividade em processos organossolve de deslignificação. **O Papel**, p. 67-71, 1994.

D'ALMEIDA, A. **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1988. v. 1, 559 p.

DENCE, C. W.; LIN, S. J. **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin: Springer – Verlag. 1992. 578 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FERREIRA, Luiz Henrique. **Deslignificação organossolve/dióxido de carbono de *Eucalyptus urograndis* em condições sub e supercríticas**. 2001. 197f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FREMONT, H. A. **Extracting tall oil and turpentine from coniferous wood using supercritical carbon dioxide**. US 4,308,200, 28 dec. 1981.

GOLSCHIMDT, O. **Ultraviolet spectra in Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley and Sons, 1971.

HARTLER, N.; STADE, Y. Chip specifications for various pulping processes. In: HATTON, J.V. **Chip quality monograph**. Atlanta: Tappi, 1979. p. 273-301.

KING, J. W. Fundamentals and applications of supercritical fluid extraction in chromatographic science. **Journal of Chromatographic Science**, v. 27, n. 7, p. 355-364, 1989.

KIRAN, E. **Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology**.

Washington: American Chemical Society, 1995. 380p. (Symposium Series, 608).

KIRAN, E.; BRENNECKE, J. F. **Supercritical Fluid Engineering Science:**

fundamentals and applications. Washington: American Chemical Society, 1993. 410 p.

KIRAN, E.; BALKAN, H. High-pressure extraction and delignification of red spruce with binary and ternary mixtures of acetic acid, water, and supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 7, p. 75, 1994.

KOGA, M. E. T. Matérias-primas fibrosas. In: CELULOSE e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1988. v. 1, p. 15-40.

LI, L.; KIRAN, E. Interaction of supercritical fluids with lignocellulosic materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 7, p. 1301-1312, 1988.

LI, L.; KIRAN, E. Supercritical fluid extraction of lignin from wood. (**ACS Symposium Series**, v. 397). Washington, ACS, 1989. p. 42-57.

LINDNER, A.; WEGENER, G. Characterization of lignins from organosolv pulping according to the Organocell processes. Part 2. Residual lignin. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 9, p. 443-465, 1989.

MCDONALD, E. C.; HOWARD, J.; BENNETT, B. Chemicals From Forest Products By Supercritical Fluid Extraction. **Fluid Phase Equilibria**, v. 10, p. 337-344, 1983.

MCDONOUGH, T. J. The chemistry of organosolv delignification. **Tappi Journal**, v. 76, n. 8, p. 186-193, 1993.

MIRANDA, C. R.; BARRICHELO, L. E. G. Celulose de madeira de *E. citriodora*: Influência do tamanho de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 23., 1990, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1990. p. 01-34.

O PAPEL. Fibra longa: qual o potencial do Brasil? Revista mensal de tecnologia em celulose e papel, v. 65, n. 2, fev. 2004.

OLIVEIRA, J. A.; SANTORO, P.R. **Processamento da madeira**. Telêmaco Borba, ABTCP 1999. 75p. (Curso de Especialização em Celulose).

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. High-Pressure CO₂ – Organosolv pulping of *Sugarcane bagasse*. 2- Utilization of Methanol/Water as co-solvent. In: ENCONTRO SOBRE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS, 4., 2001, Salvador. **Anais...** Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2001. p. 153-160.

PASQUINI, Daniel. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 180f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using ethanol/water mixtures and carbon dioxide at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 31-39, 2005.

PASZNER, L.; CHO, H. Organosolv pulping – acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. **Tappi Journal**, v. 72, n. 2, p. 135-142, 1989.

PEPPER, J. M.; BAYLIS, P. E. T.; ADLER, E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of Spruce and Aspen woods in dioxane-water medium. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 1241-1248, 1959.

PEREZ, D. S.; ARAÚJO, E. S.; CURVELO, A. A. S. Polpação Acetona-Água de *Eucalyptus globulus* e *urograndis*. 1- Efeito da composição da mistura solvente. **O Papel**, p. 73, 1997.

PIMENTA, Maria Teresa Borges. **Polpação organossolve de *Pinus taeda* utilizando CO₂ no estado supercrítico – Utilização de misturas álcool/água como co-solvente**. 2002. 143f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

PIMENTA, M. T. B., PASQUINI, D., FERREIRA, L. H., CURVELO, A. A. S. High Pressure CO₂ - Organosolv Pulping of *Pinus taeda*. 1-Utilization of ethanol/Water as co-solvent. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7., 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001b. p. 145–151.

PIMENTA, M. T. B., PASQUINI, D., FERREIRA, L. H., CURVELO, A. A. S. High pressure CO₂ - organosolv pulping of *Pinus taeda*. 2- Factorial designed ethanol/water delignification. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS, 4., 2001, Salvador. **Anais...** Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2001a. p. 87.

PYE, E. K.; LORA, J. H. The Alcell Process. A Proven Alternative to Kraft Pulping. **Tappi Journal**, v. 74, n. 3, p. 113, 1991.

RADOSZ, M.; COTTERMAN, R.L.; PRAUSNITZ M. Phase equilibria in supercritical propane systems for separation of continuous oil mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 731-737, 1987.

REVISTA da Madeira. **Pinus**: Uma alternativa de Mercado. Curitiba, dez. 2002. Edição especial.

REVISTA da Madeira. **Eucalipto**: Pesquisa amplia usos. Curitiba, agosto 2003. Edição especial.

SALVADOR, E.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: ABTCP-TAPPI 2000 CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. p. 1-23.

SARKANEN, K. V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi Journal**, v. 10, p. 215-219, 1990.

SAVAGE, P.E.; GOPALAN, S.; MIZAN, T.I.; MARTINO, C.J.; BROCK, E.E. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. **AIChE Journal**, v. 41, p. 1723, 1995.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. London: Academic Press, 1981. 223 p.

SMITH, S.M.; DEMESSIE, E.S.; MORRELL, J.J.; LEVIEN, K. Supercritical-fluid (SCF) treatment – its effect on bending strength and stiffness of ponderosa Pine sapwood. **Wood and Fiber Science**, v. 25, n. 2, p. 119-123, 1993.

TESSADRO, Ana. **Caracterisation Morphologique des Fibres par Analyse d'images**. 1994. 175f. Tese (Doutorado) – Ecole de Papeterie et des Industries Graphiques, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1994.

TSOUMIS, G. **Science and Technology of Wood**: struture, properties, utilization. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 494 p.

WEHR, T. R.; BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos Kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 25., 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1992. p. 161-177.

WEIMER, P.J.; CHOU, Y.C.T. Anaerobic fermentation of woody biomass pretreated with supercritical ammonia. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 52, n. 4, p. 733-736, 1986.

ZERONIAN, S. H.; BUSCHLE-DILLER, G. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 6, p. 967-979, 1992.

ANEXO A- FÓRMULAS PARA OS CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES
FÍSICO-MECÂNICAS DAS POLPAS.

ANEXO B- DIFRATOGRAMAS DAS POLPAS BRANQUEADAS OBTIDAS
NOS PROCESSOS SFE/CO₂, ORGANOSOLVE E KRAFT
INDUSTRIAL.

ANEXO C- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS LIGNINAS DE *Pinus taeda* OBTIDAS NO PROCESSO SFE/CO₂ PARA O ESTUDO DO EFEITO DO TAMANHO DA AMOSTRA.

ANEXO D- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS LIGNINAS DE *Pinus taeda* E *Eucalyptus grandis* OBTIDAS PELO MÉTODO PEPPER E PELOS PROCESSOS SFE/CO₂ E ORGANOSSOLVE DE POLPAÇÃO.

ANEXO E- ESPECTROS DE RMN¹³C DAS LIGNINAS DE *Pinus taeda* OBTIDAS PELO MÉTODO PEPPER E PELO PROCESSO SFE/CO₂ PARA O ESTUDO DO EFEITO DO TAMANHO DA AMOSTRA.

ANEXO F- ESPECTROS DE RMN¹³C DAS LIGNINAS DE *Pinus taeda* E *Eucalyptus grandis* OBTIDAS PELO MÉTODO PEPPER E PELOS PROCESSOS SFE/CO₂ E ORGANOSSOLVE DE POLPAÇÃO.

ANEXO G- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS LIGNINAS DE *Pinus taeda* OBTIDAS PELO PROCESSO SFE/NH₃ DE POLPAÇÃO.

Peso Específico Aparente (TAPPI T 220 sp-96)

$$PEA = \frac{G}{E}$$

PEA = Peso Específico Aparente, g/cm³G = Gramatura, g/m²

E = Espessura, µm

Volume Específico Aparente (TAPPI T 220 sp-96)

$$VEA = \frac{E}{G} = \frac{1}{PEA}$$

VEA = Volume Específico Aparente, cm³/gG = Gramatura, g/m²

E = Espessura, µm

Resistência ao rasgo (TAPPI T 414 om-98)

$$RR = \frac{L * 16}{N} * 9,81$$

RR = Resistência ao rasgo, mN

L = Média das leituras de rasgo

N = Número de folhas

Índice de rasgo (TAPPI T 414 om-98)

$$IR = \frac{RR}{G}$$

IR = Índice de rasgo, mN.m²/g

RR = Resistência ao rasgo, mN

G = Gramatura, g/m²**Resistência ao arrebentamento** (TAPPI T 403 om-97)

$$RA = P$$

RA = Resistência ao arrebentamento, kPa

P = Pressão média, kPa

Índice de arrebentamento (TAPPI T 403 om-97)

$$IA = \frac{P}{G}$$

IA = Índice de arrebentamento, kPa.m²/g

P = Pressão média, kPa

G = Gramatura, g/m²

PROPRIEDADES DE TRAÇÃO (TAPPI T 494 om-96)

Resistência à tração

$$RT = \frac{FM}{L}$$

RT = Resistência à tração, kN/m

FM = Força máxima, N

L = Largura da tira, mm

Índice de tração

$$IT = RT \left(\frac{1000}{G} \right)$$

IT = Índice de tração, N.m/g

RT = Resistência à tração, kN/m

G = Gramatura, g/m²