

POLPAÇÃO ETANOL/SODA DE
MADEIRA DE EUCALIPTO

Demuner, Braz José

BRAZ JOSÉ DEMUNER

POLPAÇÃO ETANOL/SODA DE MADEIRA DE EUCALIPTO

Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como Parte das
Exigências do Curso de Ciência Flo
restal, para Obtenção do Título de
"Magister Scientiae".

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
JULHO - 1986

BRAZ JOSÉ DEMUNER

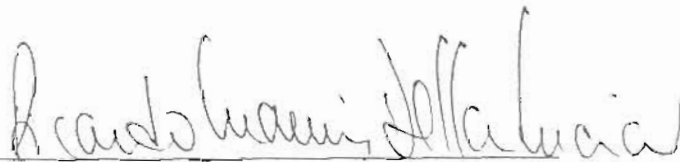
POLPAÇÃO ETANOL/SODA DE MADEIRA DE EUCALIPTO

Tese Apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como Parte das Exigências do Curso de Ciência Florestal, para Obtenção do Título de "Magister Scientiae".

APROVADA: 25 de fevereiro de 1986




Dr. Ergílio Claudio-da-Silva Jr.
(Conselheiro)



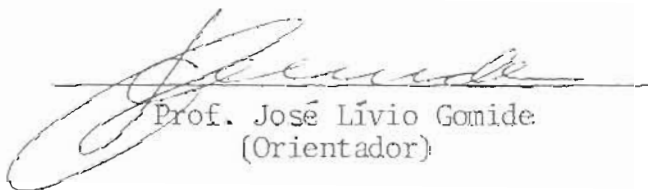
Prof. Ricardo M. Della Lucia
(Conselheiro)



Prof. Benedito Rocha Vital
(Conselheiro)



Prof. Francisco F. Feitosa Teles
(Conselheiro)



Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

Demuner, Braz José.

D389p Polpação etanol/soda de madeira de eucalipto. Vi
1986 çosa, UFV, Impr. Univ., 1986.
73p. ilustr.

Tese (M.S.) - UFV

1. Celulose - Produção - Processos alcalinos. 2. Celulose Kraft. 3. Celulose etanol/soda. 4. Celulose soda. 5. Eucalipto - Produção de celulose. 6. Madeira - Deslignificação. 7. Papel - Indústria. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD adapt. à C.D.O.: 634.98611

Aos meus pais,
Aos meus irmãos.

AGRADECIMENTO

Ao professor José Lívio Gomide, pelos ensinamentos e sãbia orientação.

Ao Dr. Ergílio Claudio-da-Silva Jr., pela valiosa participação no planejamento, interpretação, críticas e oportunas sugestões.

Ao professor Ricardo Marius Della Lucia, pelas valiosas contribuições na análise e confecção de Figuras.

Aos professores Jorge Luiz Colodette, Rubens Chaves de Oliveira, Francisco F. Feitosa Teles e Benedito Rocha Vital, pelos ensinamentos e sugestões.

Aos Engenheiros Vail Manfredi e Ricardo L. de Vasconcellos Dias, pelas sugestões, atenção e amizade.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Florestal e do Conselho de Pós-Graduação, pela oportunidade oferecida.

A todos os professores, pelos ensinamentos recebidos.

À Aracruz Celulose, pelo estágio técnico e fornecimento dos cavacos utilizados na realização deste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico -CNPq e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão de bolsa de estudo e à Aracruz Celulose, pela continuidade da bolsa.

Aos meus pais, irmãos(ãs), sobrinha Tamara e demais familiares, pelo carinho, amizade e apoio.

Aos colegas do curso, pela amizade e compreensão.

Aos amigos de convivência diária, pelo estímulo, compreensão e apoio.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela prestação no atendimento e amizade.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

BRAZ JOSÉ DEMUNER nasceu em Santa Teresa, Estado do Espírito Santo, aos 19 de março de 1957, filho de Domingos Demuner e Maria Demuner.

Obteve o título de Técnico em Agropecuária, em 1976, pela Escola Agrícola de Santa Teresa, em São João de Petrópolis - ES.

Em 1979, iniciou o curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa, onde, em dezembro de 1982, recebeu o título de Engenheiro Florestal.

Iniciou, em março de 1983, na Universidade Federal de Viçosa, o curso de Pós-Graduação, a nível de Mestrado, em Ciência Florestal, opção Tecnologia da Madeira, Celulose e Papel. Em abril de 1986, concluiu as exigências para obtenção do título de "Magister Scientiae".

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
EXTRATO	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Processo de Polpação Álcool/Água	3
2.2. Processo de Polpação Álcool/Álcali	6
2.3. Processo de Polpação Álcool/Álcali/Antraquinona	7
3. MATERIAL E MÉTODOS	9
3.1. Material	9
3.2. Análise Química da Madeira	10
3.3. Polpação	10
3.4. Análise das Polpas	12
3.5. Moagem das Polpas	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1. Análise Química da Madeira	15
4.2. Polpações Kraft, Kraft/Antraquinona, Soda, Etanol/Soda e Etanol/Soda/Antraquinona	15
4.3. Efeitos da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Ma - deira na Deslignificação, no Rendimento Depurado e na <u>Vis</u> cosidade das Polpas	19

4.4. Efeito do Teor de Etanol na Deslignificação, no Rendimen <u>t</u> o Depurado, na Viscosidade das Polpas, no Consumo de <u>Ál</u> cali, na Seletividade da Polpação e na Solubilização das Polpas em NaOH 10 e 18%	25
4.5. Efeito da Temperatura e do Tempo de Cozimento à Máxima Temperatura na Deslignificação, nos Rendimentos, na Sele <u>t</u> ividade da Polpação e na Viscosidade das Polpas.....	37
4.6. Modificação dos Constituintes Químicos e das Caracterís <u>t</u> icas da Polpa, Durante a Polpação Etanol/Soda de Madei <u>r</u> ra de Eucalipto	39
4.6.1. Deslignificação	39
4.6.2. Degradação e Solubilização dos Carboidratos	42
4.6.3. Solubilização de Extrativos	44
4.7. Características de Resistência das Polpas Soda, Kraft, Kraft/AQ e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	46
5. RESUMO E CONCLUSÕES	55
6. RECOMENDAÇÕES	58
BIBLIOGRAFIA	60
APÊNDICES	68

LISTA DE QUADROS

	Página
1 Análise Química da Mistura das Madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>E. urophylla</i>	16
2 Condições de Cozimento e Características das Polpas Kraft, Kraft/AQ, Soda, Etanol/Soda e Etanol/Soda/AQ de Madeira de Eucalipto	17
3 Efeito da Temperatura de Cozimento na Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	38
4 Efeito do Tempo de Cozimento nas Características das Polpas Etanol/Soda, Kraft e Soda de Madeira de Eucalipto	40
5 Resultados Médios das Características Físico-Mecânicas das Polpas Kraft, Kraft/Antraquinona, Soda e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Número Kappa 18 - Moagem em Moinho Jockro	47

LISTA DE FIGURAS

		Página
1	Efeito da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira na Deslignificação de Madeira de Eucalipto, Durante a Polpação Etanol/Soda	20
2	Efeito da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira no Rendimento Depurado das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	22
3	Efeito da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira na Viscosidade das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto	23
4	Relações Entre o Número Kappa, o Rendimento Depurado e a Viscosidade das Polpas Kraft, Soda e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto (Polpas Etanol/Soda Produzidas nas Seguintes Condições de Cozimento: Relações Licor/Madeira = 4/1, 7/1 e 10/1; Concentrações Alcalinas = 20, 33 e 50 g/l; Temperatura de Cozimento = 170°C; Tempo de Cozimento = 60 Minutos e Teor de Etanol = 50% v/v)	24
5	Efeito do Teor de Etanol no Número Kappa das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	26
6	Efeito do Teor de Etanol no Rendimento Depurado das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	28
7	Efeito do Teor de Etanol na Viscosidade das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto	29
8	Efeito do Teor de Etanol no Consumo de Álcali Durante a Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	31

9	Relação Entre o Álcali Ativo Residual e o Número Kappa das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Diferentes Teores de Etanol e Temperaturas de Cozimento	32
10	Relação Entre o Álcali Ativo Residual e o Rendimento Depurado das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Diferentes Teores de Etanol e Temperaturas de Cozimento	33
11	Relação Entre o Álcali Ativo Residual e a Viscosidade das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Diferentes Teores de Etanol e Temperaturas de Cozimento	34
12	Efeito do Teor de Etanol na Seletividade (Relação L/C = Lignina/Carboidratos Dissolvidos) da Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto	35
13	Efeito do Teor de Etanol na Solubilização das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto em Hidróxido de Sódio 10 e 18% (S10 = Solubilidade em NaOH 10%, S18 = Solubilidade em NaOH 18% e S10 - S18 = Diferença Entre os Valores S10 e S18).....	36
14	Deslignificação de Madeira de Eucalipto Durante a Polpação Etanol/Soda	41
15	Solubilização da Holocelulose, das Pentosanas e Variação da Viscosidade das Polpas (Branqueadas). Durante a Polpação Etanol/Soda	45
16	Variações nos Valores de Solubilidades em Hidróxido de Sódio 10(S10) e 18% (S18) e do Teor de Celulose Degradada (S10 menos S18), Durante a Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.....	45
17	Efeito do Tempo de Moagem no Grau Schopper-Riegler das Polpas Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro	48
18	Relação Entre a Densidade Aparente e a Resistência à Tração das Polpas Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona(0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro	51
19	Relação Entre a Densidade Aparente e a Resistência ao Estouro das Polpas Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro	52

20	Relação Entre a Densidade Aparente e a Resistência ao Rasgo das Polpas, Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro	53
----	--	----

EXTRATO

DEMUNER, Braz José, MS., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 1986. *Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto*. Professor Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Dr. Ergílio Claudio-da-Silva Júnior, Prof. Ricardo Marius Della Lucia, Prof. Francisco F. Feitosa Teles e Prof. Benedito Rocha Vital.

Foram analisados os efeitos da concentração alcalina, da relação licor/madeira, da temperatura de cozimento, do tempo total de cozimento, do tempo à máxima temperatura, da adição de antraquinona e do teor de etanol na polpação etanol/soda de madeira de eucalipto. Polpas soda, kraft e kraft com adição de 0,025 e 0,050% de antraquinona foram produzidas, com número kappa 18 ± 1 e utilizadas como referência.

A deslignificação pelo processo etanol/soda ocorreu em três fases distintas: uma fase inicial lenta, seguida por uma rápida deslignificação principal e, finalmente, uma deslignificação residual lenta.

O número kappa, o rendimento depurado, a viscosidade e a degradação e dissolução dos carbidratos foram prejudicadas com os aumentos da concentração alcalina, da relação licor/madeira e da temperatura na polpação etanol/soda. Aumentos do teor de etanol e do tempo de cozimento foram prejudiciais à viscosidade da polpa etanol/soda.

A polpação etanol/soda, para um mesmo grau de deslignificação, resultou em menores valores de rendimento depurado (0,5 a 1%), de seletividade de polpação e de viscosidade das polpas, comparativamente à polpação kraft. Em comparação com a polpação soda convencional, a polpação etanol/soda apresentou maiores rendimentos depurados (2 a 2,5%), maiores

valores de pentosanas, de seletividade da polpação, de solubilidades em NaOH 10 e 18% e menores valores de viscosidade.

A polpa etanol/soda apresentou menor resistência ao rasgo que as polpas kraft, kraft/antraquinona e soda. As resistências à tração e ao estouro da polpa etanol/soda foram em geral semelhantes às da polpa soda, mas inferiores às da polpa kraft.

Na produção de polpas etanol/soda, com número kappa 18, os melhores resultados de rendimento e de seletividade da polpação foram obtidos utilizando-se: teor de etanol = 50%, relação licor/madeira = 7/1, concentração alcalina = 33 g/l; tempo de cozimento = 60 minutos a 170°C, 96 minutos a 165°C ou 150 minutos a 160°C de temperatura.

Foram feitas recomendações de novos estudos, tais como: investigação dos mecanismos de degradação dos constituintes químicos da madeira pelo etanol; análise dos componentes químicos do licor residual; estudos de polpação etanol/soda em múltiplos estádios; produção de polpas etanol/soda de alto rendimento; utilização da polpa etanol/soda para embalagens e polpa para dissolução; estudo de branqueamento da polpa etanol/soda e estudo de otimização das variáveis do processo, utilizando um desenho estatístico adequado.

1. INTRODUÇÃO

A produção de polpa celulósica pelos processos alcalinos é antiga e desde a criação do processo kraft, em 1879, muitas melhorias operacionais foram realizadas. As estatísticas atuais mostram que a produção de polpa celulósica kraft é maior do que a soma da produção de todos os outros tipos de polpas (26).

Apesar de o processo kraft proporcionar polpa de boa qualidade e, em comparação com os demais processos, apresentar tecnologias de polpação, branqueamento e recuperação bem desenvolvidas, apresenta limitações de rendimento, poluição e alvura da polpa não branqueada, além de exigir elevado custo de investimento (83). Portanto, apesar de suas vantagens, o processo kraft mostra sérias restrições, ainda não superadas técnica e economicamente.

Atualmente, em virtude de serem cada vez mais fortes as restrições energéticas, ambientais e econômicas impostas às indústrias de celulose, tem sido crescente o interesse no estudo de modificações do processo kraft e, até mesmo, no desenvolvimento de novos processos capazes de produzirem polpas com menor investimento de capital, menor custo de produção, maior rendimento, menor tempo de polpação e com qualidades iguais ou superiores às da polpa kraft (18, 54, 74, 83).

Os processos de polpação com solventes orgânicos vêm sendo intensamente estudados, principalmente por força da facilidade de recuperação do solvente, da possibilidade de aproveitamento da lignina e de açúcares degradados como subprodutos, além de serem processos livres de enxofre e apresentarem rendimento superior à polpação kraft (17, 19, 33, 42, 43,

65, 67).

Dentre os vários solventes orgânicos testados, o etanol tem sido considerado como um eficiente agente deslignificador (38) e os processos de polpação com metanol aquoso e etanol aquoso em meio alcalino têm proporcionado maior seletividade e rendimento que o processo kraft (42, 43, 56, 60).

Apesar de vários estudos de polpação com solventes orgânicos já terem sido desenvolvidos, permanecem ainda muitas dúvidas quanto à sua potencialidade técnica e econômica. Algumas dúvidas largamente citadas (36, 68), em comparação com a polpação kraft são: efetiva seletividade de reação com a lignina, potencialidade de utilização econômica da lignina e açúcares recuperados, eficiência química e viabilidade econômica em escala contínua, custo de produção e utilização da polpa para produção de papéis de alta qualidade.

Diante desses aspectos, foram estabelecidos como objetivos deste estudo as análises dos efeitos da concentração alcalina, da relação licor/madeira, do teor de etanol, da temperatura de cozimento e do tempo de cozimento na polpação etanol/soda de madeira de eucalipto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Processo de Polpação Álcool/Água

Os primeiros estudos sobre a utilização de álcoois como agentes de isolamento da lignina de madeira foram iniciados em 1893 (69). Em 1931, o etanol foi utilizado pela primeira vez, como agente de polpação, por KLEINERT e TAYENTHAL (38), tendo-lhes sido concedida uma patente no ano seguinte. Nesse trabalho foi estudado o efeito do etanol em meio aquoso nos carboidratos e lignina, em diferentes temperaturas (180 a 190^o C), tempos de cozimentos (2 a 6,5 horas) e concentrações de etanol, sendo a concentração ótima de etanol sido estabelecida entre 45 e 50%, por peso. Os resultados indicam que polpa com baixo teor de lignina e pentoses pode ser obtida após 3 horas a 190^oC.

Em 1936, ARONOVSKY e GORTNER (4) estudaram a eficiência de vários álcoois alifáticos (mono e polihidroxílicos) como agentes deslignificadores de madeira de folhosa. Verificaram que álcoois primários eram mais eficientes na polpação que álcoois secundários e terciários. O butanol e o álcool amílico foram os mais eficientes na degradação e remoção da lignina.

Posteriormente, KLEINERT (40, 42, 43, 44, 45) realizou vários estudos sobre a polpação com etanol em meio aquoso, tendo os resultados demonstrado que o etanol proporciona uma rápida deslignificação, com rendimento superior ao do processo kraft e polpas com qualidades comparáveis às polpas soda e bissulfito.

Existem ainda muitas dúvidas a respeito do mecanismo de deslignificação com solventes orgânicos. KLEINERT (45) sugeriu uma complexa interação dos fenômenos de solvatação, degradação e solubilização da lignina, além da possibilidade do solvente orgânico, em meio aquoso, atuar como "scavengers" em relação aos radicais livres formados, diminuindo as reações de condensação da lignina e tornando as polpas etanol/água mais facilmente branqueadas.

Segundo alguns pesquisadores (3), a volatilidade do solvente orgânico acelera a impregnação da madeira, resultando numa deslignificação rápida e uniforme. KLEINERT (44) verificou que a penetração da mistura etanol/água (45% por peso) no interior de peças (cerca de 5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento) de madeiras de coníferas e folhosa, com elevado teor de umidade, foi rápida e uniforme, resultando numa deslignificação praticamente uniforme em toda a estrutura da madeira. BOWERS e APRIL (7) verificaram que a deslignificação da serragem de madeira de *Pinus* foi fortemente dependente do processo de difusão do n-butanol em meio aquoso para o interior das partículas.

Vários estudos de cinética da deslignificação de madeiras com etanol em meio aquoso revelam que esta ocorre em dois mecanismos, ambos descritos aproximadamente por reações de primeira ordem, iniciando-se com uma rápida deslignificação inicial, seguida por uma deslignificação residual mais lenta e responsável pela remoção de considerável quantidade de carboidratos (34, 35, 40, 43). Esse mecanismo foi considerado similar ao atribuído à deslignificação pelo processo kraft (14, 39, 41, 82). No entanto, LACIKA (51) verificou que a ordem da reação de deslignificação com metanol em meio aquoso variou com as diversas fases. Nesse estudo, a deslignificação principal foi descrita por uma reação de segunda ordem.

Estudos sobre a polpação com etanol aquoso têm sido realizados em sistemas descontínuos, semicontínuos e contínuos (2, 6, 28, 29, 40, 42, 71). KLEINERT (40) verificou que a deslignificação principal era maior num sistema contínuo de polpação, tendo esse comportamento sido explicado em razão da maior relação licor/madeira e da contínua remoção dos produtos reativos da lignina. GOMIDE (28, 29) verificou que a polpação etanol/água da madeira de *Eucalyptus viminalis*, em digestor descontínuo, foi pouco eficiente em comparação com um sistema de deslignificação em múltiplos estádios.

O efeito do etanol aquoso na deslignificação e remoção dos constituintes químicos de madeiras tem sido evidenciado por diversos pesqui-

sadores (1, 4, 29, 30, 57). GOMIDE (29, 30) verificou que a polpação etanol/água da madeira de *E. viminalis* resultou em excessiva degradação e remoção das hemiceluloses, principalmente da xilana e galactana, tendo, ao final de seis estádios de cozimento, sido dissolvidos 70 e 80%, respectivamente, dos teores iniciais dessas hemiceluloses. A celulose foi bastante estável durante o cozimento etanol aquoso e a polpa etanol apresentou teor de α -celulose semelhante ao da polpa kraft. O mesmo autor supramencionado constatou, também, que a deslignificação ocorria em duas fases: uma rápida e volumosa deslignificação inicial, com remoção simultânea de hemiceluloses, seguida por uma lenta remoção da lignina residual.

KLEINERT (46) estudou o efeito da concentração de etanol na degradação da celulose de algodão, estabelecendo um modelo linear de degradação, tanto para concentrações abaixo como acima de 30% de etanol, tendo a inclinação sido muito mais acentuada para baixas concentrações de etanol.

McGEE e APRIL (57) verificaram que a remoção de hemiceluloses da madeira de *Pinus* foi de 16, 9 e 7%, em relação ao peso original, respectivamente, para os tratamentos com água, butanol aquoso e etanol aquoso. A maior deslignificação foi obtida, utilizando-se uma mistura aquosa de butanol.

Diversas outras informações a respeito da deslignificação de materiais fibrosos com solventes orgânicos, em meio aquoso acidificado, quando o principal objetivo é obter separadamente lignina e carboidratos, indicam que simultaneamente à hidrólise e remoção da lignina ocorre considerável degradação dos carboidratos (3, 15, 16, 38, 49, 63, 64, 66).

Analisando-se, de uma maneira geral, os resultados de estudos encontrados na literatura (4, 6, 25, 29, 37, 43, 45, 50, 53, 58), verifica-se que polpas produzidas por processos com solventes orgânicos em meio aquoso apresentam, geralmente, as seguintes características: rendimento de 4 a 4,5% superior ao processo kraft; propriedades de resistência inferiores às da polpa kraft, mas comparáveis às das polpas soda e bissulfito; boas propriedades de drenagem e características de branqueamento, pelas seqüências CED e PDED, comparáveis às da polpa kraft. Além disso, foi verificado que polpa produzida com metanol em meio aquoso apresentava alta absorvência, característica que só é obtida com dificuldade nas polpas produzidas pelos processos convencionais (70).

2.2. Processo de Polpação Álcool/Alcali

Os efeitos da adição de hidróxido de sódio na degradação e dissolução da lignina e carboidratos de madeira, no sistema de polpação etanol/água, foram descritos, pela primeira vez, por KLEINERT e TAYENTHAL (38), os quais verificaram que adições de até 8% de hidróxido de sódio no licor de cozimento causavam pouco efeito na dissolução da lignina e carboidratos. Recentemente, LÓPEZ *et alii* (52) constataram que a adição de cerca de 5% de soda ao licor de cozimento etanol aquoso contribuiu para o aumento da deslignificação e melhoria das propriedades físico-mecânicas da polpa de bagaço de cana-de-açúcar.

A partir de 1976, cientistas japoneses (21, 22, 23, 59, 60, 61, 62) passaram a estudar o processo metanol/soda. Verificaram, em comparação com o processo kraft e em condições otimizadas de cozimento (temperatura máxima = 160°C, relação licor/madeira = 5/1, concentração alcalina = 40 g/l, concentração de metanol = 400 g/l e tempo de cozimento = 30 a 60 minutos), maior taxa de deslignificação, rendimento de 4 a 5% mais alto e maior relação entre lignina e carboidratos dissolvidos (3 a 3,5%), indicando melhor dissolução de lignina e superior retenção dos carboidratos. Utilizando compostos modelos de lignina (21, 22) comprovaram que o metanol causava metilação da lignina, dificultando reações de condensação na posição α da sua cadeia, resultando numa dissolução mais rápida da protolignina, em comparação com o processo soda.

O efeito do metanol em meio alcalino e do hidróxido de sódio na hidrólise da ligação β -éter do modelo guaiacil-glicerol - β -guaiacileter foi analisado, medindo-se o teor residual de guaiacol (23), tendo sido observado que o rendimento foi menor no tratamento com metanol/soda. Concluíram, então, que com o processo metanol/soda podia-se obter uma taxa de deslignificação tão rápida quanto a kraft, em decorrência da diminuição da reação de condensação na posição α da cadeia de lignina.

O comportamento dos carboidratos durante os cozimentos soda e metanol/soda foi estudado por DAIMA *et alii* (23) utilizando a celobiose e a hidrocélulose como modelos de carboidratos. Os teores residuais de hidrocélulose foram de 1 a 2% maiores nos tratamentos com metanol/soda. Verificaram também que os teores de ácido glucoisosacarínico foram de 1,3 e 2,1%, respectivamente, para os tratamentos com metanol/soda e soda. A celobiose foi tratada com diferentes concentrações de metanol, em meio alcalino, tendo sido observado que havia uma tendência para aumentar o

teor residual de celobiose com o aumento da concentração de metanol. Com base nesses resultados, sugeriram que a reação de despolimerização terminal foi diminuída em razão da presença do metanol, possivelmente em virtude da menor isomerização do grupo terminal redutor de glucose e/ou da maior ocorrência da reação de bloqueio durante o tratamento com metanol/soda.

A partir de 1982, novos estudos de polpação com solventes orgânicos em meio alcalino foram realizados. GREEN e SANYER (33) realizaram estudos utilizando metanol e etanol (50% por peso) em meio alcalino e verificaram que houve formação de uma única fase e que a seletividade da deslignificação foi praticamente igual para os dois solventes. Entretanto, álcoois com cadeias mais longas (n-propanol e n-butanol) foram apenas parcialmente miscíveis no licor de cozimento, formando duas fases, o que resultou numa deslignificação desuniforme.

MARTON e GRANZOW (56) estudaram a polpação etanol/soda da madeira conífera (abeto) em várias condições de cozimento (temperaturas máximas = 150 a 170°C; álcali ativo = 5 a 20% (base madeira a.s.); relação licor/madeira = 5/1 e tempos de cozimento à máxima temperatura = 45 a 150 minutos). Observaram que a deslignificação foi mais rápida e mais seletiva no processo etanol/soda, comparativamente ao processo soda. Características de rendimento, para um mesmo número kappa, alvura e potencial de ligação das fibras da polpa etanol/soda foram superiores às encontradas para as polpas kraft e soda.

De maneira geral, estudos (13, 48, 60, 62) revelam que as propriedades de resistência das polpas metanol/soda e etanol/soda, para um mesmo teor de lignina residual, são semelhantes às das polpas kraft, com exceção da resistência ao rasgo que é inferior à da kraft.

2.3. Processo de Polpação Alcool/Álcali/Antraquinona

Poucos estudos foram realizados sobre a polpação alcoólica em meio alcalino com adição de antraquinona. CHACON (13) verificou que a adição de 0,1% de AQ ao licor alcalino, contendo 50% de etanol, aumentou significativamente a deslignificação e o rendimento, a um dado número kappa. Esses efeitos serviram para reforçar a hipótese estabelecida por WERTHEMANN (80, 81), que a ação da antraquinona pode ser melhorada com o aumento da sua solubilidade em decorrência, nesse estudo, da presença de etanol. Efeitos semelhantes foram também verificados por VALLADARES *et*

alii (79) na polpação etanol/soda de bagaço de cana-de-açúcar, com adição de 0,05% de AQ.

De maneira geral, pode ser verificado que os estudos sobre a polpação com solventes orgânicos são realizados, normalmente, em madeiras de coníferas, sem ter o objetivo específico de fazer comparações com os processos convencionais de polpação no mesmo grau de deslignificação. Boas informações a respeito da polpação etanol/soda podem ser obtidas, através do estudo de investigação das variáveis do processo, com o objetivo de encontrar as melhores condições de cozimento para a produção de polpas com o mesmo grau de deslignificação das polpas produzidas pelos processos convencionais, utilizadas como referência. Além disso, o estudo das modificações dos constituintes químicos da madeira pelo licor etanol/soda é de grande importância para o entendimento dos processos de deslignificação e da remoção dos carboidratos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Utilizou-se uma mistura de cavacos industriais de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, produzidos e fornecidos pela Aracruz Celulose S/A na proporção de aproximadamente 88:12, respectivamente, em relação ao peso úmido da madeira. Parte da madeira de *E. grandis* (63,5% do total) apresentava idade média de 8,5 anos e era oriunda da região de São Mateus-ES. Os outros 24,5% do total desta espécie, procedente da região de Aracruz-ES, tinham idade média de 9,5 anos. A madeira de *E. urophylla*, procedente de plantios realizados na região de São Mateus-ES, possuía 9 anos de idade média. A amostragem dos cavacos foi realizada em setembro de 1984.

Os cavacos foram selecionados em peneira classificadora dotada de malhas com 31,7 mm de abertura para eliminar o material superdimensionado e, a seguir, em peneira dotada de malhas com 9,52 mm de abertura, para eliminar o material subdimensionado. Após a secagem ao ar e remoção das cascas e nós, os cavacos foram armazenados em sacos de polietileno, para conservação e uniformização do teor de umidade. Durante o período de polpação, os cavacos apresentaram teor de umidade entre 12 e 13%. Não foi realizada a pré-impregnação dos cavacos antes da realização dos cozimentos. Na polpação etanol/soda, utilizou-se álcool etílico de grau técnico, contendo 6,12% (p/v) de água e densidade de 0,788 g/cm³. A alta pureza em etanol foi comprovada através de análise cromatográfica.

3.2. Análise Química da Madeira

Para as análises químicas da madeira, os cavacos foram amostrados pela técnica do quarteamento e transformados em serragem, em moinho Wiley, utilizando-se a fração que passou pela peneira 40 "mesh".

As análises químicas da madeira realizadas com repetição foram: teor de holocelulose, lignina insolúvel e solúvel em ácido sulfúrico, cinzas, solubilidade em etanol/tolueno, teor total de extrativo obtido pela seqüência utilizada para obter material livre de extrativos (álcool/tolueno, álcool e água quente) e teor de pentosanas.

As análises foram realizadas de acordo com as normas da Technical Association of the Pulp and Paper Industry-TAPPI (77), com exceção da holocelulose, realizada utilizando-se 20 g de palitos que foram deslignificados com quatro tratamentos de 4 horas cada um a 70°C, com solução de clorito de sódio e ácido acético, tamponada para pH = 4,7, com acetato de sódio; da lignina insolúvel, realizada de acordo com GOMIDE e DEMUNER (32), cuja metodologia está apresentada no Apêndice A; da lignina solúvel, realizada através da determinação espectrofotométrica das concentrações de lignina no filtrado diluído obtido na determinação da lignina insolúvel. O teor de lignina solúvel foi calculado, utilizando-se a seguinte fórmula, proposta por SARKANEN (73):

$$\text{Lignina solúvel (\%)} = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{\text{Peso a.s. da amostra}} \times 100, \text{ em que:}$$

A215 e A280 = absorvância para os comprimentos de onda 215 e 280 nm, respectivamente.

A determinação do teor de extrativos em etanol/tolueno e a obtenção do material livre de extrativos foram realizadas de acordo com o procedimento TAPPI, substituindo-se o benzeno pelo tolueno.

Os teores de lignina e pentosanas foram determinados em serragem livre de extrativos, corrigindo-se os valores experimentais obtidos para a madeira original com extrativo.

3.3. Polpação

Como primeira fase do trabalho de polpação foram realizados cozi

mentos pelos processos kraft e soda, objetivando obter dados comparativos e de referência para a polpação etanol/soda. Foi utilizada antraquinona (AQ), como aditivo, na polpação kraft e etanol/soda, nos níveis 0,025 e 0,050%, com base de madeira absolutamente seca (a.s.). A antraquinona foi adicionada diretamente aos cavacos, no digestor, não tendo sido utilizada nenhuma técnica para sua dissolução ou dispersão no licor.

Para que fosse possível obter dados comparativos, procurou-se manter fixas as variáveis comuns a todos os processos: tempo até temperatura máxima = 90 minutos (iniciando a 40°C); temperatura máxima de cozimento = 170°C; tempo à temperatura máxima = 60 minutos e relação licor/madeira = 4/1. Todos os cozimentos foram realizados, com repetição em digestor M/K, dotado de bomba (circulação forçada) e trocador de calor, utilizando-se 700 g a.s. de cavacos.

As variáveis comuns a cada processo de polpação utilizadas neste estudo foram: sulfidez = 25% (polpação kraft) e teor de etanol = 50% v/v (polpação etanol/soda). Foram testados vários níveis de álcali ativo, para cada processo, até obter polpas com número kappa 18 ± 1 . Os valores de álcali ativo necessários para produzir polpas com a característica de deslignificação desejada foram de 15, 21,5 e 20%, como Na₂O, para a polpação kraft, soda e etanol/soda, respectivamente.

O estudo das variáveis do processo etanol/soda foi realizado, analisando-se os efeitos da concentração alcalina, da relação licor/madeira, do teor de etanol, da temperatura e do tempo de cozimento. Esta primeira fase do estudo permitiu situar o cozimento etanol/soda em relação aos mais convencionais, passando-se, em seguida, à fase do estudo de otimização.

Os efeitos da concentração alcalina e da relação licor/madeira na polpação etanol/soda foram verificados realizando-se cozimentos, com repetição em digestor M/K, com 500 g a.s. de madeira, utilizando-se as seguintes condições de cozimento: concentração alcalina = 20, 33 e 50 g/l, como Na₂O; relação licor/madeira 4/1, 7/1, 10/1 e 15/1; tempo até temperatura máxima = 90 minutos; temperatura máxima = 170°C; tempo à temperatura máxima = 60 minutos e teor de etanol = 50% v/v.

O efeito do teor de etanol (0, 50, 50 e 70% v/v) foi analisado à 160 e 170°C de temperatura máxima de cozimento, mantendo-se constante nas seguintes condições: concentração alcalina = 33 g/l, como Na₂O; relação licor/madeira = 7/1; tempo até temperatura máxima = 90 minutos; tempo à temperatura máxima = 60 e 90 minutos para os cozimentos realizados a 170

e 160°C de temperatura, respectivamente.

O estudo do efeito da temperatura máxima de cozimento na polpação etanol/soda foi realizado, utilizando as seguintes condições: temperatura máxima de cozimento = 160, 165 e 170°C; concentração alcalina = 33 g/l, como Na₂O; relação licor/madeira = 7/1; teor de etanol = 50% (v/v) e tempo à máxima temperatura = 60 minutos.

Para analisar a degradação e a solubilização dos constituintes químicos da madeira e as modificações do rendimento e da viscosidade da polpa durante o desenvolvimento do processo de polpação etanol/soda, foi realizada uma série de cozimentos, variando-se o tempo total de cozimento (0, 30, 60, 75, 90, 105, 120, 135 e 150 minutos). Nestes cozimentos utilizou-se temperatura máxima de cozimento = 170°C, álcali ativo = 20%, como Na₂O e teor de etanol = 50% v/v. A partir de 90 minutos de cozimento manteve-se constante a temperatura máxima de 170°C.

O efeito do tempo de cozimento à temperatura máxima na polpação etanol/soda, foi também estudado, nas seguintes condições: tempo até temperatura máxima = 90 minutos; relação licor/madeira = 7/1; teor de etanol = 50% (v/v); concentração alcalina = 33 g/l, como Na₂O; temperatura máxima 160 e 165°C. Na temperatura de 160°C foram utilizados os tempos de 60, 90 e 150 minutos de cozimento, enquanto a 165°C, 60 e 96 minutos de cozimento.

Para todos os cozimentos realizados, recolheram-se amostras de licor negro residual, que foram analisadas quanto ao pH e álcali ativo residual.

Após o término de cada cozimento descarregavam-se os cavacos no interior de uma caixa, contendo o fundo dotado de uma malha 70 mesh, onde era feita a lavagem dos mesmos, com água à temperatura ambiente, até que esta se tornasse incolor. O desfibramento foi realizado em moinho de discos Bauer, com separação entre discos de 0,2 mm. As polpas foram depuradas em classificador laboratorial Voith, dotado de tela com fendas de 0,2 mm de abertura.

3.4. Análise das Polpas

Foram determinados os números kappa, teores de rejeitos e rendimentos total e depurado de todas as polpas produzidas. Após essas determinações, as respectivas polpas foram misturadas com suas repetições, determinando-se a seguir, a viscosidade, teor de solúveis em etanol/tolue-

no e solubilidade em hidróxido de sódio 10% (S10) e 18% (S18). Essas análises foram realizadas de acordo com as normas TAPPI (77). As determinações da viscosidade e solubilidade em NaOH 10 e 18% foram realizadas em polpas branqueadas com solução de clorito de sódio e de ácido acético, tamponada para pH 4,7 com acetato de sódio a $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Os cavacos resultantes dos tratamentos realizados com 30, 60 e 73 minutos de cozimento etanol/soda, após a determinação do rendimento total, foram misturados com suas respectivas repetições e uma amostra foi transformada em serragem (40 mesh) para determinação do teor de lignina e solubilidade em etanol/tolueno. Para a determinação da viscosidade, do teor de holocelulose e da solubilidade em NaOH 10 e 18% desses cavacos semicozidos, uma amostra de 20 g foi transformada em palitos (com dimensões aproximadas de 30 mm de comprimento por 2 mm de largura e espessura) que foram deslignificados com solução de clorito de sódio e de ácido acético, tamponada com acetato de sódio para pH 4,7 a $70 \pm 2^\circ\text{C}$. A seletividade da polpação (relação L/C) foi determinada como relação entre o teor de lignina removida e o teor de carboidratos removidos durante o cozimento.

O valor percentual de lignina na polpa, em relação ao teor original na madeira, foi obtido multiplicando-se o número kappa pelo fator de conversão 0,15 (72). O valor obtido foi multiplicado pelo valor do rendimento depurado e dividido pelo teor inicial de lignina na madeira. A diferença de 100% corresponde ao valor de lignina removida durante o cozimento. Como as polpas analisadas encontravam-se, normalmente, com baixo teor de lignina residual, assumiu-se que esta fosse constituída por carboidratos e lignina. Portanto, diminuindo-se de 100% o valor de lignina residual da polpa, obteve-se o teor de carboidratos na polpa. Este teor de carboidratos multiplicado pelo rendimento depurado, dividido pelo teor de holocelulose, inicialmente presente na madeira, e subtraído de 100% resulta no teor de carboidratos removidos durante o cozimento, em relação ao teor original na madeira.

3.5. Moagem das Polpas

A moagem e a confecção de folhas foram realizadas com polpas kraft, kraft com adição de 0,025 e 0,050% de antraquinona, soda e uma polpa etanol/soda, que apresentavam número kappa 18 ± 1 . A polpa etanol/soda usada foi produzida, utilizando-se as seguintes condições de cozi -

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *Análise Química da Madeira*

As análises referentes aos teores de holocelulose, lignina, extrativos e pentosanas foram realizadas para caracterizar quimicamente a madeira utilizada e para servir de referência no estudo da degradação e remoção dos constituintes químicos da madeira na polpação etanol/soda.

Os resultados das análises químicas da madeira encontram-se no Quadro 1. O teor total de lignina foi calculado como a soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico. O teor de lignina solúvel em ácido correspondeu a cerca de 10% do valor da lignina total. A maior parte da fração dos extrativos da madeira é removida durante o cozimento, afetando desfavoravelmente o rendimento. O valor dos componentes solúveis na seqüência de extração etanol/tolueno, etanol e água quente correspondeu, aproximadamente, a 4,7% do peso da madeira, enquanto a solubilidade em etanol/tolueno foi cerca de 1,8%.

4.2. *Polpações Kraft, Kraft/Antraquinona, Soda, Etanol/Soda e Etanol/Soda/Antraquinona*

Foram realizados cozimentos da madeira, utilizando-se os processos kraft, kraft/AQ, soda, etanol/soda e etanol/soda/AQ, com o objetivo de obter polpas com número kappa 18 ± 1 . Para isto, fixaram-se algumas condições de cozimento (relação licor/madeira: 4/1, temperatura = 170° C e tempo de cozimento à temperatura = 60 minutos), comuns a todos os pro-

QUADRO 1 - Análise Química da Mistura das Madeiras de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla*

Constituintes da Madeira	Teor (%) *
Holocelulose	69,38
Lignina: Insolúvel em H ₂ SO ₄	24,24
Solúvel em H ₂ SO ₄	2,76
Total	27,00
Pentosanas	15,84
Solúveis em etanol/tolueno	1,79
Solúveis em etanol/tolueno, etanol e água quente	4,66
Cinzas	0,32

* Valores em relação à madeira original, absolutamente seca, e não corrigidos para cinzas.

cessos. O número kappa desejado foi obtido, variando-se a carga alcalina.

As condições de cozimento utilizadas e os resultados médios obtidos na polpação estão apresentados no Quadro 2. Comparando-se os resultados, pode-se verificar que a polpação etanol/soda apresentou rendimentos e teor de pentosanas cerca de 2% inferiores as da kraft, além da baixa seletividade de polpação, representada pela relação L/c e de viscosidade das polpas. A presença do etanol teve efeito benéfico na remoção dos extrativos.

Em comparação com a polpação soda convencional, a polpação etanol/soda apresentou maiores valores de rendimento, pentosanas, seletividade, solubilidade em NaOH 10 e 18% e menor teor de extrativos, o que demonstra o efeito benéfico do etanol na deslignificação, na remoção dos extrativos e na proteção dos carboidratos quanto à dissolução no licor de cozimento.

Pode ser verificado, através dos valores de viscosidade, que a presença do etanol no licor alcalino de cozimento teve um efeito indesejável na degradação dos carboidratos. A polpa etanol/soda apresentou viscosidade, cerca de 88% inferior à kraft e 67% inferior à soda, apesar de esta última polpa ter sido produzida utilizando-se maior carga alcalina.

As reações de lignina com o etanol em meio aquoso e ácido são admitidas como sendo similares às aquelas observadas na etanolise. Os produ-

QUADRO 2 - Condições de Cozimento e Características das Polpas Kraft, Kraft/AQ, Soda, Etanol/Soda e Etanol/Soda/AQ de Madeira de Eucalipto

Condições de Cozimento e Características das Polpas	Processo de Polpação								
	Kraft		Kraft/AQ		Soda	Etanol/Soda		Etanol/Soda/AQ	
Relação licor/madeira	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
Concentração alcalina, g/l	37,5	37,5	37,5	53,75	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Teor de Etanol, % v/v	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Teor de antraquinona, %	-	0,025	0,050	-	-	-	0,025	0,050	-
Temperatura de cozimento, °C	170,0	170,0	170,0	170,0	170,0	170,0	170,0	170,0	170,0
Tempo de cozimento, min	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Rendimento total, %	49,4	50,2	50,0	45,9	47,0	47,0	47,0	47,8	47,8
Rendimento depurado, %	48,8	49,6	49,6	45,8	46,8	46,8	47,5	47,6	47,6
Teor de rejeitos, %	0,6	0,6	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Número kappa	18,2	18,6	18,0	18,0	18,7	18,7	18,7	18,6	18,6
Viscosidade, cP(*)	40,56	40,54	39,89	15,36	5,34	5,21	5,21	4,34	4,34
Teor de pentosanas, %	14,52	14,90	15,11	9,54	12,53	14,02	14,02	14,34	14,34
Relação L/C	3,01	3,11	3,12	2,67	2,76	2,84	2,84	2,85	2,85
Solubilidade em etanol/tolueno, %	0,28	0,28	-	0,30	0,21	0,21	0,21	-	-
Solubilidade em NaOH 10%, %(*)	10,56	10,97	11,65	5,20	9,88	9,88	9,92	9,98	9,98
Solubilidade em NaOH 18%, %(*)	9,34	9,59	9,88	3,74	5,60	5,60	5,73	5,96	5,96
Alcali ativo residual, g/l	11,15	10,90	11,12	16,95	11,23	11,48	11,48	11,58	11,58
pH do licor negro	13,1	12,9	13,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0

(*) Determinações realizadas em amostras de polpa branqueadas com uma solução de clorito de sódio e ácido acético, tamponada para pH = 4,7 com acetato de sódio e na temperatura de 70 ± 2°C.

tos desta reação têm sido isolados e analisados por vários pesquisadores (73). Os resultados destes estudos demonstram que, entre os produtos formados, encontram-se cetonas de Hibbert (Hibbert's Ketones) e compostos e tilados.

Um dos fatores benéficos da presença do álcool na deslignificação é a diminuição da reação de condensação da lignina. BROWNING (8) cita que a etanolise resulta em grande quantidade de produtos na forma de monômeros, enquanto a hidrólise em meio aquoso e ácido resulta em apenas traços de produtos monoméricos.

Em cozimentos com etanol em meio alcalino, ainda não foi proposto nenhum mecanismo de degradação da lignina e dos carboidratos da madeira. No entanto, os efeitos benéficos do metanol, em meio aquoso e alcalino, na deslignificação e na proteção dos carboidratos foram estudados (21, 22, 23) e explicados pela metilação da posição α da cadeia de lignina e pela diminuição da isomerização do grupo terminal redutor de glucose a frutose e/ou pela maior ocorrência da reação de bloqueio, respectivamente.

A adição de antraquinona ao licor alcalino contendo etanol foi realizada com o objetivo de proteger os carboidratos quanto à reação de despolimerização terminal, uma vez que a baixa viscosidade da polpa etanol/soda indica uma pronunciada degradação dos carboidratos. Para obter dados comparativos, utilizou-se também a antraquinona na polpação kraft.

Analisando-se os resultados apresentados no Quadro 2, verifica-se que a adição de 0,025 e 0,050% de antraquinona na polpação etanol/soda teve um pequeno efeito nos rendimentos total e depurado, que poderia ter sido causado por maior retenção dos carboidratos. Este efeito da AQ, entretanto, não foi suficiente para elevar a viscosidade das polpas, indicando que as condições de cozimento utilizadas não permitiram ou sobrepujaram a ação protetora da AQ nos carboidratos.

Em virtude desses resultados conclui-se que era necessário realizar investigações mais completas e detalhadas da polpação etanol/soda, uma vez que esta, em relação à polpação soda convencional, apresentou as vantagens de maior deslignificação, rendimentos mais elevados, maiores teores de pentosanas e maior remoção dos extrativos. Em relação à polpação kraft, a substituição do enxofre pelo etanol apresentou o grande benefício da diminuição da poluição odorífica.

Para melhor conhecimento do processo etanol/soda foram analisados os efeitos das variáveis do processo nas características da polpa.

Analisou-se, seqüencialmente, o efeito das seguintes variáveis:

- concentração alcalina = 20, 33 e 50 g/l, como Na₂O;
- relação licor/madeira = 4/1, 7/1, 10/1 e 15/1;
- teor de etanol = 0, 30, 50 e 70% (v/v);
- temperatura de cozimento = 160, 165 e 170°C;
- tempo total de cozimento = 0, 30, 60, 73, 90, 105, 120, 135 e 150 minutos;
- tempo de cozimento à máxima temperatura = 60, 90 e 150 minutos a 160°C e 60 e 96 minutos a 165°C de temperatura.

4.3. Efeitos da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira na Deslignificação, no Rendimento Depurado e na Viscosidade das Polpas

Essas variáveis da polpação etanol/soda foram analisadas, utilizando-se três concentrações alcalinas (20, 33 e 50 g/l) e três relações licor/madeira (4/1, 7/1 e 10/1), mantendo-se constantes a temperatura de cozimento (170°C), o tempo de cozimento (60 min) e o teor de etanol (50% v/v). Nas Figuras 1, 2 e 3 estão apresentados os efeitos da concentração alcalina e da relação licor/madeira no número kappa, no rendimento depurado e na viscosidade das polpas. Os resultados são também apresentados no Quadro 1B.

Na Figura 1, pode ser verificado que aumentos da concentração alcalina e da relação licor/madeira favoreceram a deslignificação, principalmente nos níveis mais baixos dessas variáveis. Nas concentrações alcalinas de 33 e 50 g/l houve uma tendência de estabilização do número kappa a partir da relação licor/madeira 7/1, provavelmente porque já havia sido atingida, nessa relação, uma alta taxa de deslignificação. Além disso, tem sido verificado que a remoção da lignina residual é mais difícil, em virtude da ocorrência de reações de condensação que resultam em ligações químicas mais difíceis de serem hidrolisadas (78).

Apesar de o aumento da relação licor/madeira ter apresentado efeito benéfico na deslignificação, esse aumento é industrialmente desvantajoso em razão de requerer mais energia para recuperação do licor residual, aumentar a carga dos evaporadores (55) e necessidade de aumentar o tamanho de equipamentos, tais como, digestor, evaporadores, bombas e tanques lavadores. Como no processo etanol/soda o licor residual poderá ser mais facilmente evaporado e concentrado, por força da presença do etanol, o aumento da relação licor/madeira até 7/1 talvez seja economicamente viável.

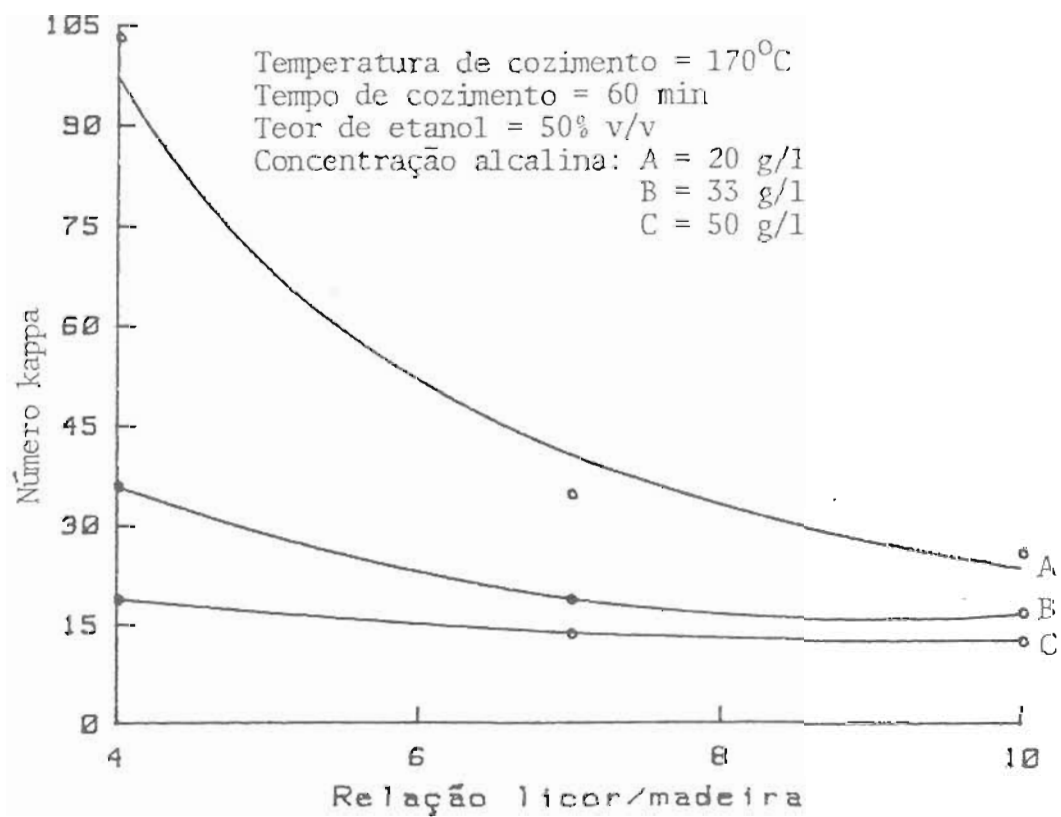


FIGURA 1 - Efeito da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira na Deslignificação de Madeira de Eucalipto, Durante a Polpação Etanol/Soda.

vel.

Na Figura 2, podem ser observados os efeitos da concentração alcalina e da relação licor/madeira nos rendimentos depurados das polpas etanol/soda. Os aumentos dessas duas variáveis resultaram em diminuição do rendimento, o que pode ser explicado pela intensificação das reações de deslignificação (Fig. 1) e da degradação e solubilização dos carboidratos (conforme demonstrado na Fig. 3). O efeito da relação licor/madeira foi mais pronunciado na concentração alcalina mais elevada, do mesmo modo que a elevação da carga alcalina apresentou efeitos mais adversos no rendimento, quando foi utilizada a relação licor/madeira mais elevada.

Os efeitos dos aumentos da concentração alcalina e da relação licor/madeira na degradação dos carboidratos podem ser observados nos valores de viscosidade apresentados na Figura 3. Aumentos da relação licor/madeira, para uma mesma concentração alcalina, e vice-versa, resultaram em diminuição da viscosidade, indicando uma intensificação dos mecanismos de degradação alcalina dos carboidratos.

Pode ser verificado que o efeito negativo na viscosidade das polpas foi linear para a concentração alcalina de 20 g/l, enquanto nas outras concentrações alcalinas houve tendência de estabilização dos valores de viscosidade com o aumento da relação licor/madeira, provavelmente, em virtude de os carboidratos já se encontrarem fortemente degradados nas concentrações alcalinas mais altas.

Para se chegar a uma conclusão a respeito da melhor concentração alcalina e da melhor relação licor/madeira, para se produzir uma polpa etanol/soda com número kappa 18 ± 1 com boas características de rendimento e viscosidade, torna-se necessário relacionar estas duas últimas características com o número kappa das polpas produzidas, utilizando-se diferentes concentrações alcalinas e relações licor/madeira.

Na Figura 4, foram relacionados o rendimento depurado e viscosidade com o número kappa das polpas etanol/soda produzidas com diferentes concentrações alcalinas (20, 33 e 50 g/l) e as relações licor/madeira (4/1, 7/1 e 10/1). Para comparação, as polpas kraft e soda foram também incluídas no gráfico. Pode ser verificado que a polpa etanol/soda apresentou uma queda acentuada do rendimento e da viscosidade, com o aumento da taxa de deslignificação, indicando que esse processo apresentou baixa seletividade na deslignificação.

Os processos kraft e soda proporcionaram, para um mesmo número kap

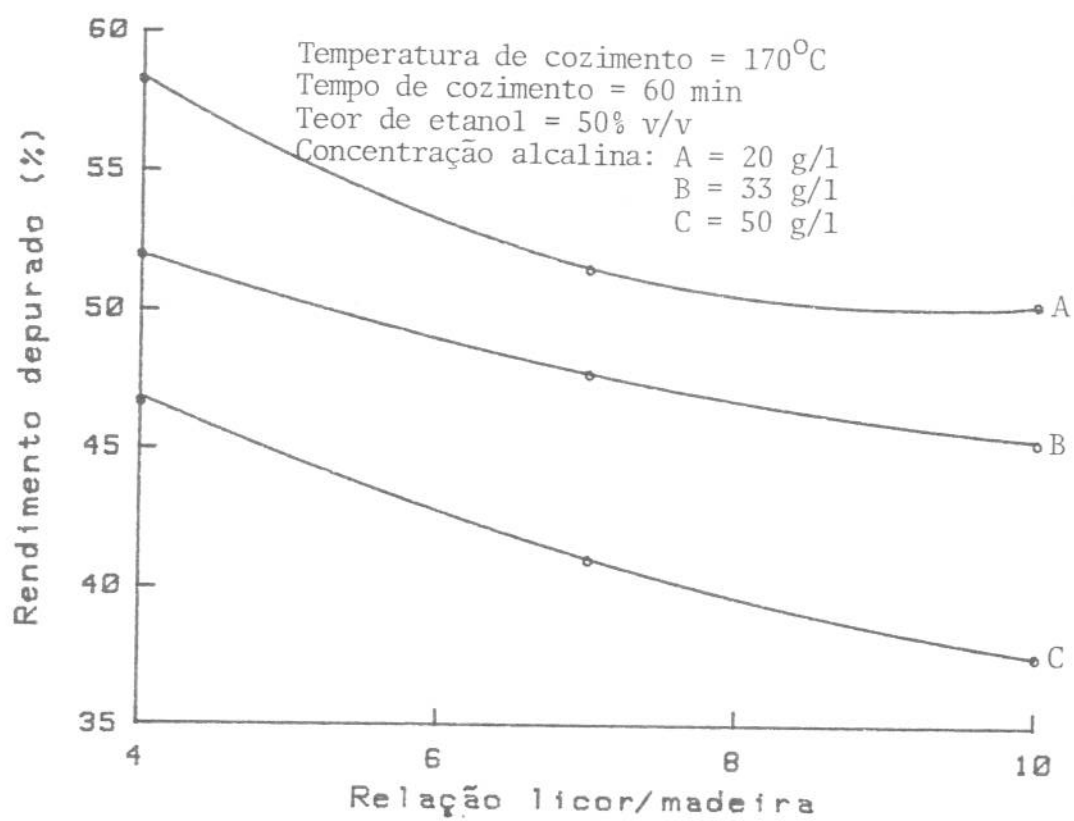


FIGURA 2 - Efeito da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira no Rendimento Depurado das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.

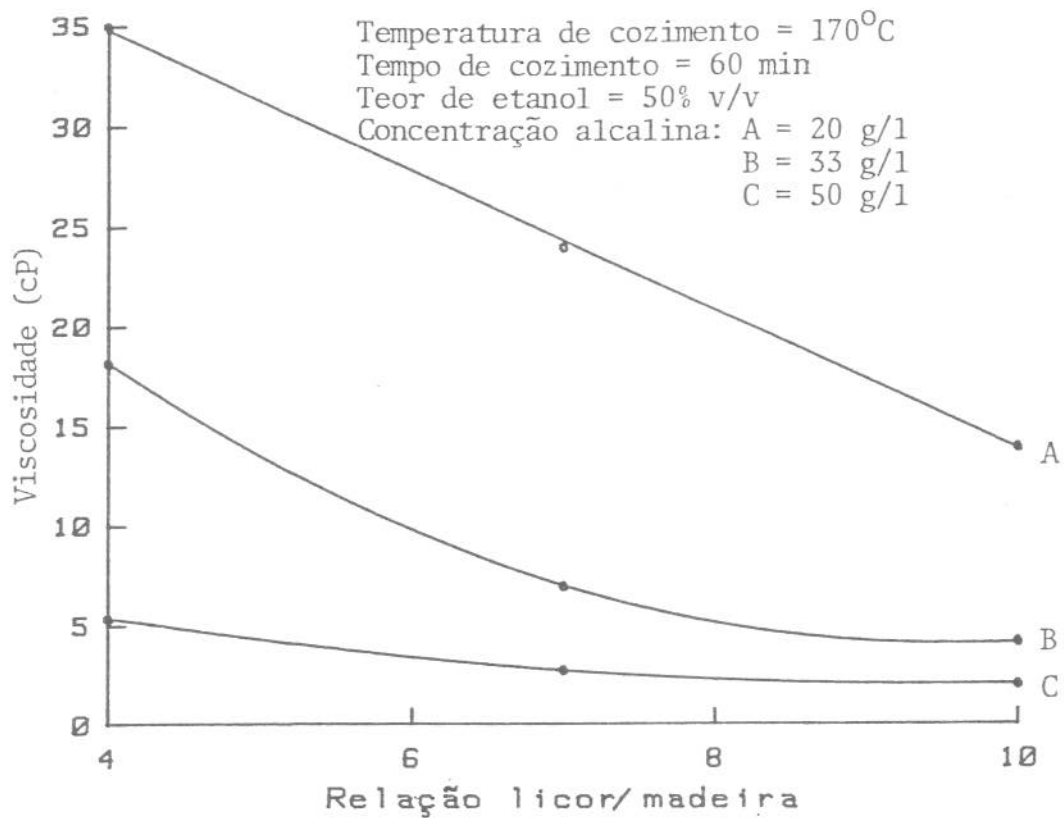


FIGURA 3 - Efeito da Concentração Alcalina e da Relação Licor/Madeira na Viscosidade das Polpas Etanol/Soda(Branqueadas) de Madeira de Eucalipto.

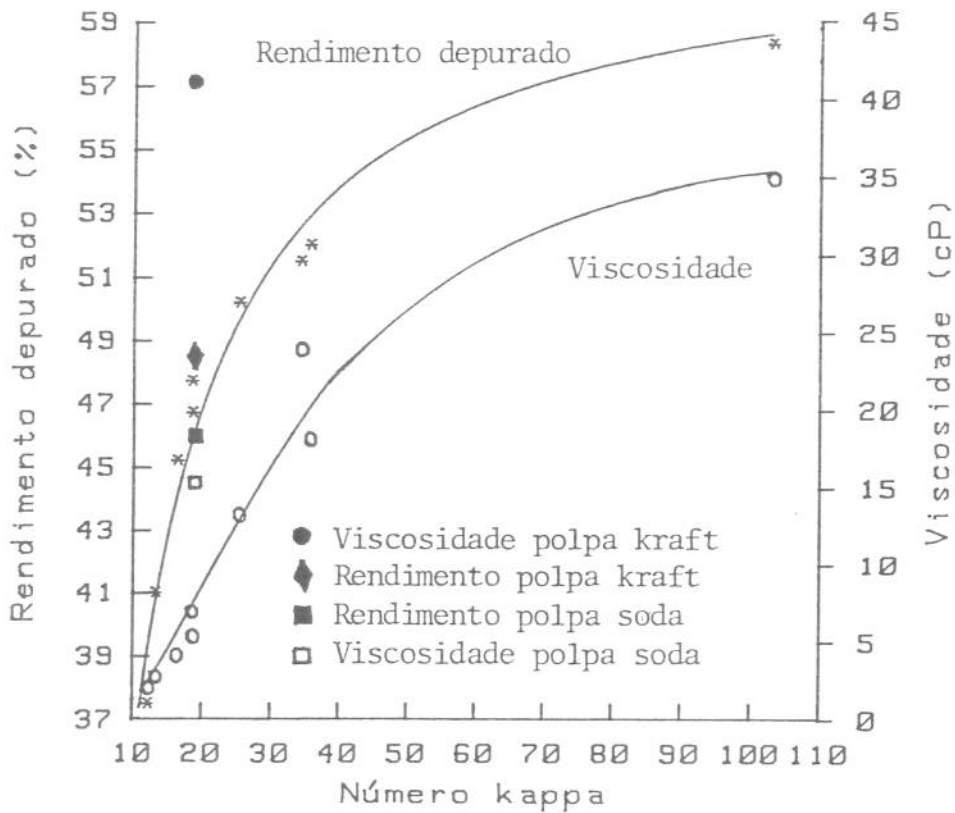


FIGURA 4 - Relações Entre o Número Kappa, o Rendimento Depurado e a Viscosidade das Polpas Kraft, Soda e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto (Polpas Etanol/Soda Produzidas nas Seguintes Condições de Cozimento: Relações Licor/Madeira = 4/1, 7/1 e 10/1; Concentrações Alcalinas = 20, 33 e 50 g/l; Temperatura de Cozimento = 170°C; Tempo de Cozimento = 60 Minutos e Teor de Etanol = 50% v/v).

pa, maiores valores de viscosidade que o processo etanol/soda. O processo etanol/soda apresentou maior rendimento que soda, mas inferior ao do kraft.

Os melhores valores de rendimento e de viscosidade, na produção de polpa com número kappa 18 ± 1 , foram obtidos utilizando-se concentração alcalina de 33 g/l e relação licor/madeira de 7/1. Nessas condições a carga alcalina foi igual a 23,1%, superior à utilizada na polpação soda convencional (21,5%).

4.4. Efeito do Teor de Etanol na Deslignificação, no Rendimento Depurado, na Viscosidade das Polpas, no Consumo de Alkali, na Seletividade da Polpação e na Solubilização das Polpas em NaOH 10 e 18%

Utilizando-se as melhores condições de concentração alcalina (33 g/l) e de relação licor/madeira (7/1), para teor de etanol 50%, determinadas nos cozimentos anteriores, analisou-se o efeito do teor de etanol (0, 30, 50 e 70%) na polpação etanol/soda, em dois níveis de temperatura (160 e 170°C). Os tempos de cozimento foram 60 e 90 minutos, nas temperaturas de 170 e 160°C, respectivamente.

Os efeitos do teor de etanol no número kappa, no rendimento depurado, na viscosidade das polpas, no consumo de álcali e na seletividade da polpação encontram-se no Quadro 2B, os quais são também apresentados, graficamente, nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

Os resultados médios do número kappa das polpas produzidas com diferentes teores de etanol, nas temperaturas máximas de 160 e 170°C, são apresentados na Figura 5. Nesta figura, verifica-se que a deslignificação aumentou com a elevação do teor de etanol até cerca de 30% e manteve-se praticamente constante até cerca de 50% para, então, diminuir em concentrações superiores de etanol.

Apesar de outros estudos (13, 33, 61) terem demonstrado que a deslignificação aumenta continuamente com o acréscimo do teor de solvente orgânico, os resultados deste estudo apresentaram tendências semelhantes às obtidas por CHACON (13) em polpação etanol/soda com adições de compostos quinona. Alguns dados de literatura (73) demonstraram que o etanol reage com a lignina, causando sua etilação. Esta reação de etilação poderia diminuir a possibilidade de ocorrência de reações de condensação da lignina, como foi proposto por DAIMA *et alii* (21, 22) para a metilação da lignina no processo metanol.

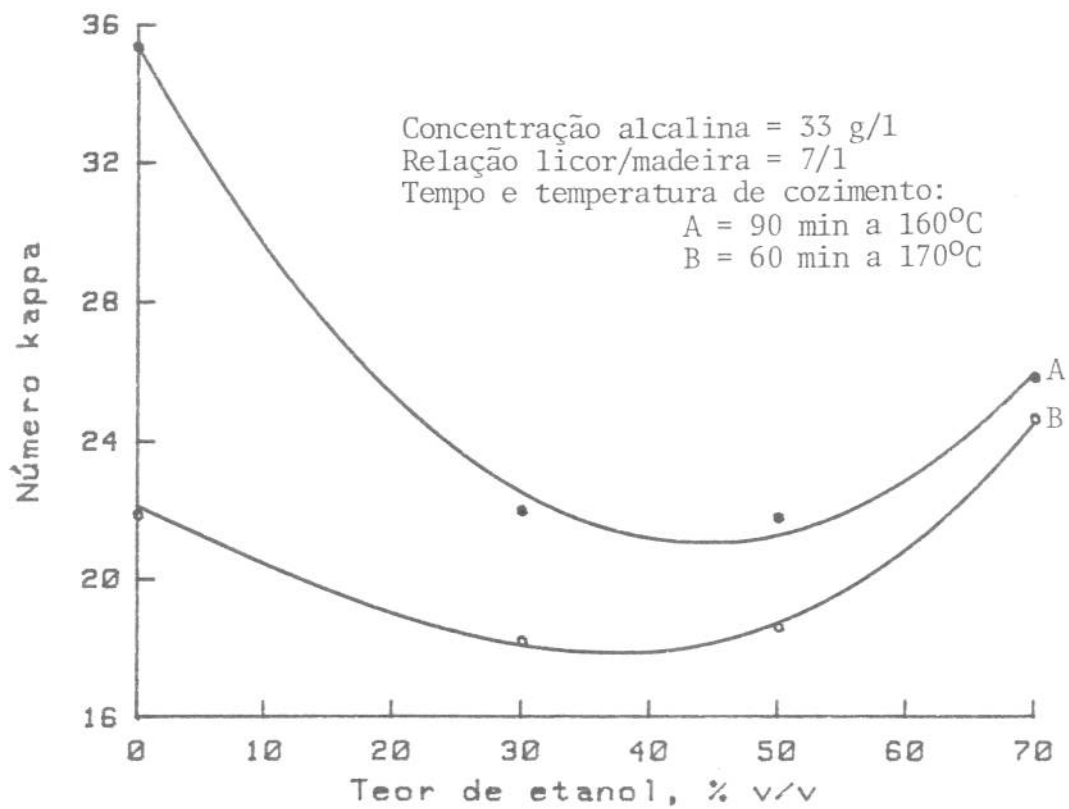


FIGURA 5 - Efeito do Teor de Etanol no Número Kappa das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.

A causa do efeito desfavorável do teor de etanol acima de 50%, verificado neste estudo, ainda não está esclarecida, necessitando da realização de novos estudos.

Na Figura 6, são relacionados os valores médios dos rendimentos obtidos com diferentes teores de etanol. Pode ser verificado que, para as duas temperaturas estudadas, a presença de até 15% de etanol no licor de cozimento causou diminuição do rendimento e que os valores máximos e mínimos de rendimento foram obtidos, quando foram utilizados 50 e 70% de etanol, respectivamente.

Apesar de não ter sido encontrado, na literatura especializada, nenhum mecanismo de reação de degradação dos carboidratos pelo etanol em meio alcalino e aquoso, GREEN e SANYER (33) determinaram o valor da retenção líquida centrifugada (CLRV = centrifugal liquid retention values) e a concentração alcalina no licor retido na madeira, comparativamente à concentração inicial do licor, como uma medida de inchamento e da adsorção alcalina. Concluíram que, em altas concentrações dos solventes orgânicos, o hidróxido de sódio adsorvido causou um aumento da concentração do álcali no interior dos cavacos e que acelerou a despolimerização de celulose, diminuindo a viscosidade da polpa.

Analisando-se conjuntamente as Figuras 5 e 6 ou seja, os efeitos simultâneos do teor de etanol no número kappa e no rendimento depurado, verifica-se que apesar de o número kappa ter aumentado a partir de 50% de etanol, o rendimento diminuiu, evidenciando um efeito negativo do etanol e/ou álcali na remoção dos carboidratos.

O maior rendimento depurado obtido na produção de uma polpa com número kappa 18 ± 1 foi conseguido, utilizando-se 50% de etanol com 60 minutos a 170°C (Fig. 5). A diminuição da temperatura para 160°C e o aumento do tempo de cozimento para 90 minutos resultaram na elevação do rendimento (Fig. 6), mas o menor número kappa obtido foi cerca de 22, quando se utilizou de 30 a 50% de etanol.

Os valores médios da viscosidade das polpas produzidas a 160°C e 170°C de temperatura, em diferentes teores de etanol, são apresentados na Figura 7. Pode ser verificado que o aumento do teor de etanol causou acentuada diminuição da viscosidade das polpas, principalmente a 170°C . Esses resultados podem ser considerados como uma indicação de que o etanol estaria intensificando as reações de despolimerização terminal e/ou de quebra das ligações β -glucosídicas dos carboidratos.

A Figura 8 relaciona o teor de etanol com os valores médios do

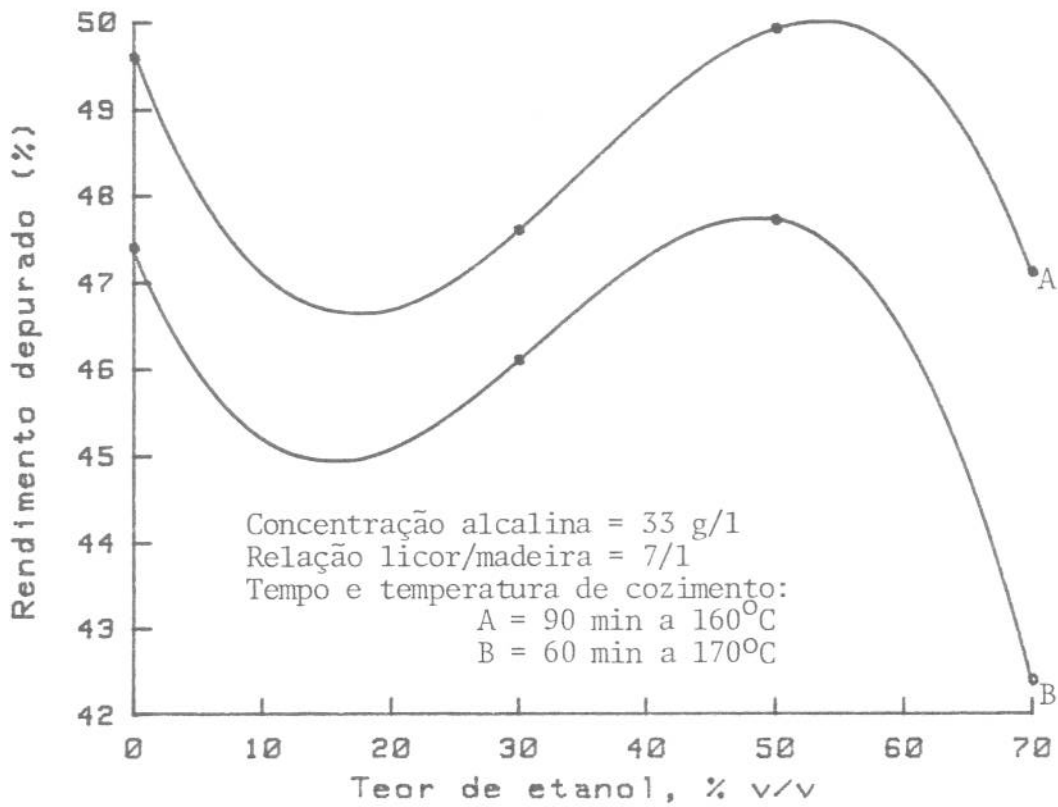


FIGURA 6 - Efeito do Teor de Etanol no Rendimento Depurado das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.

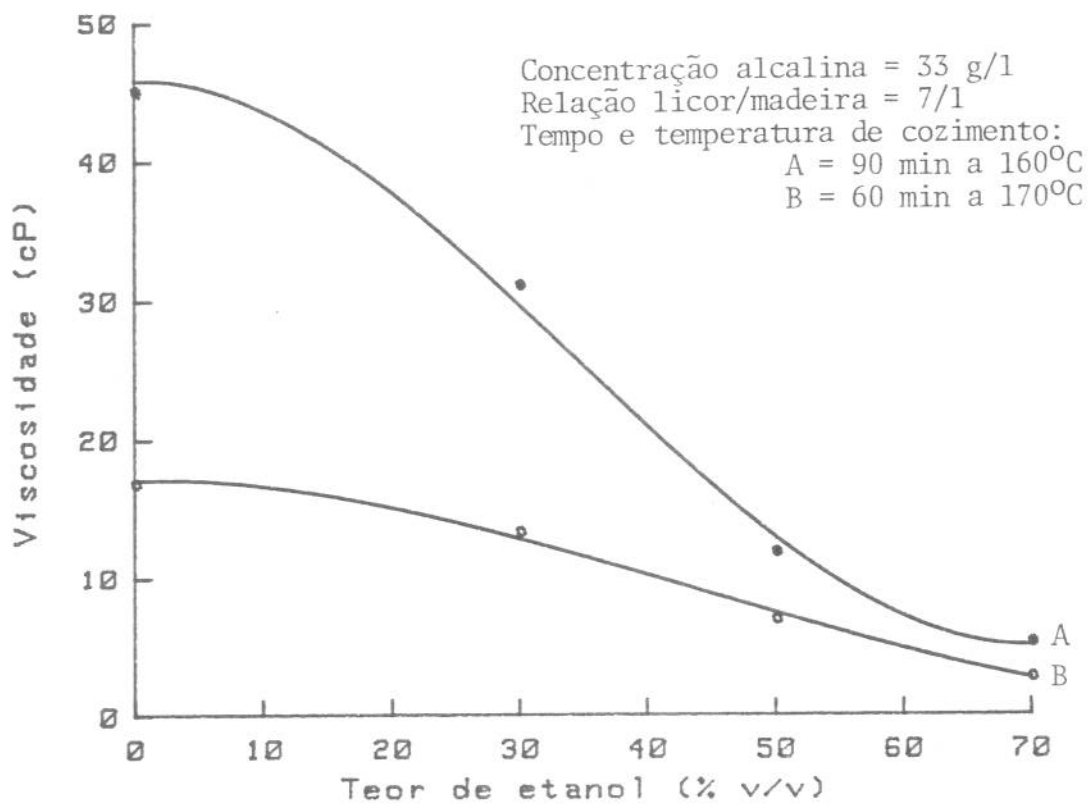


FIGURA 7 - Efeito do Teor de Etanol na Viscosidade das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto.

álcali ativo residual, expressos como Na_2O . Verifica-se que, partindo-se da concentração inicial de álcali de 33 g/l, o aumento do teor de etanol resultou em maior consumo de álcali, para as duas condições de temperatura e tempo de cozimento. Quando o teor de etanol foi elevado acima de 50%, o aumento do consumo de álcali não correspondeu a uma maior deslignificação (Fig. 5), indicando que o álcali deve ter sido consumido em outras reações.

Pode ser verificado, nas Figuras 9 e 10, que o aumento do consumo de álcali, com o acréscimo do teor de etanol, não correspondeu proporcionalmente a uma maior deslignificação (Fig. 9) nem a uma diminuição proporcional do rendimento depurado (Fig. 10). No entanto, o maior consumo de álcali e o aumento do teor de etanol contribuíram numa relação direta com a diminuição da viscosidade da polpa, como é apresentado na Figura 11.

A seletividade de um processo de polpação é medida pela relação, entre o teor de lignina removida e o teor de carboidratos removidos, ambos expressos em relação aos seus respectivos teores originalmente presentes na madeira. O efeito do teor de etanol na seletividade do processo etanol/soda é apresentado na Figura 12. Para as duas condições de cozimento utilizadas, verifica-se que aumentos do teor de etanol até cerca de 15% diminuíram a seletividade da polpação, aumentando-a, a seguir, até cerca de 50% de etanol e voltando a diminuí-la em teores mais elevados de etanol. A máxima seletividade da polpação ocorreu quando foram utilizados 50% de etanol para as duas condições de cozimento estudadas. Neste mesmo teor de etanol, obteve-se o máximo rendimento depurado e um elevado grau de deslignificação. Diante destes resultados, pode-se concluir que o teor de etanol 50% foi o mais indicado para obter bons níveis de deslignificação juntamente com os mais altos rendimentos.

Polpas etanol/soda produzidas em diferentes teores de etanol, temperatura de 170°C , 60 minutos de cozimento, concentração alcalina 33 g/l e na relação licor/madeira 7/1 foram analisadas quanto às solubilidades em NaOH 10 e 18%. A fração da polpa dissolvida em NaOH 10% é considerada, empiricamente, como sendo constituída por hemiceluloses e celulose de baixo peso molecular e a fração dissolvida em NaOH 18%, como sendo constituída, principalmente, por hemiceluloses. A diferença entre os teores solubilizados em NaOH 10 e 18% (S10 menos S18) constitui uma medida aproximada do teor de celulose degradada (72). Os resultados dessas solubilidades são apresentados na Figura 13.

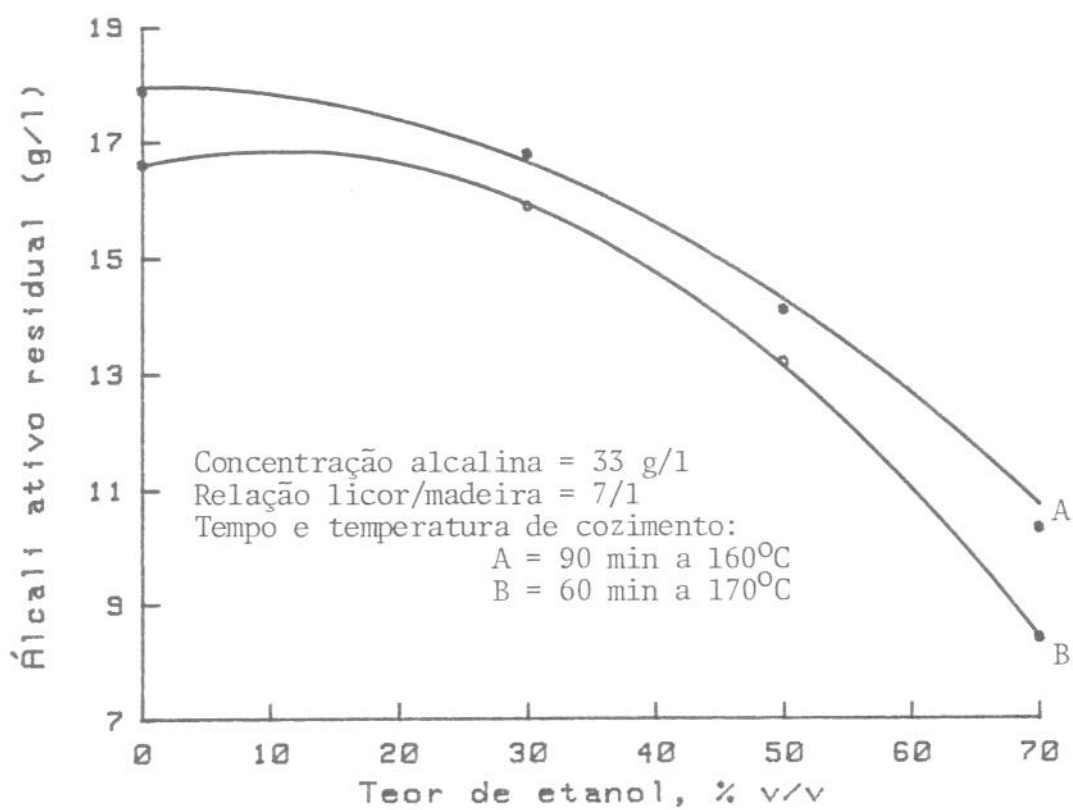


FIGURA 8 - Efeito do Teor de Etanol no Consumo de Álcali Durante a Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.

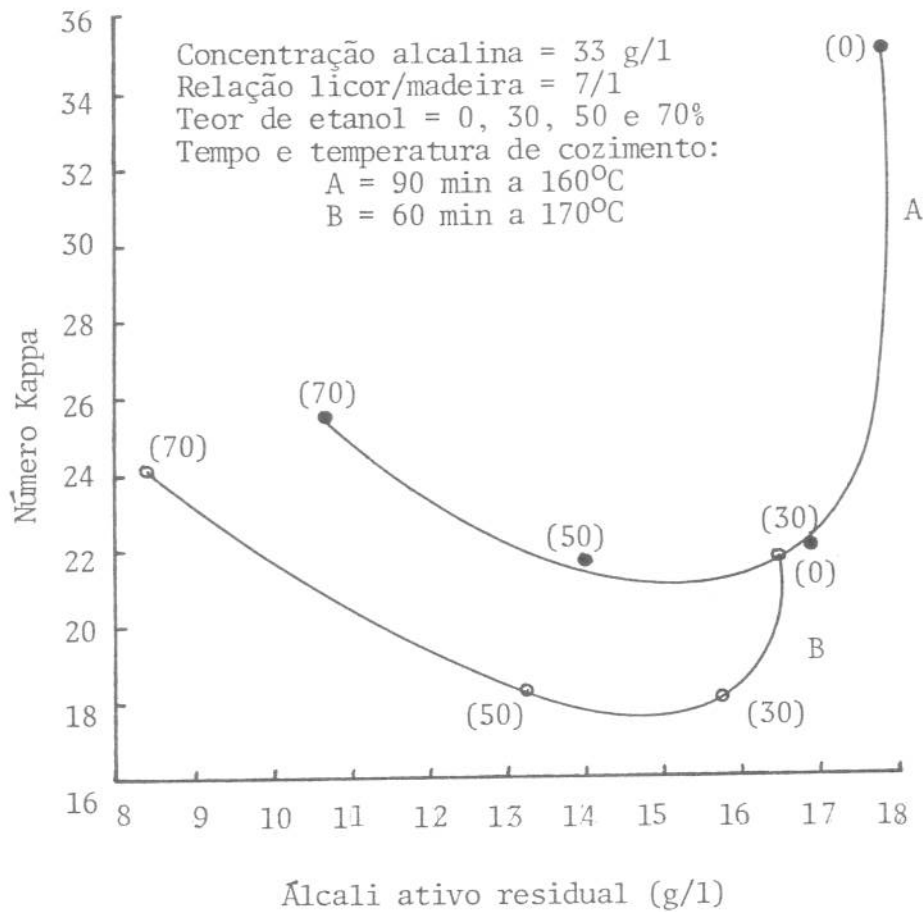


FIGURA 9 - Relação Entre o Álcali Ativo Residual e o Número Kappa das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Diferentes Teores de Etanol e Temperaturas de Cozimento.

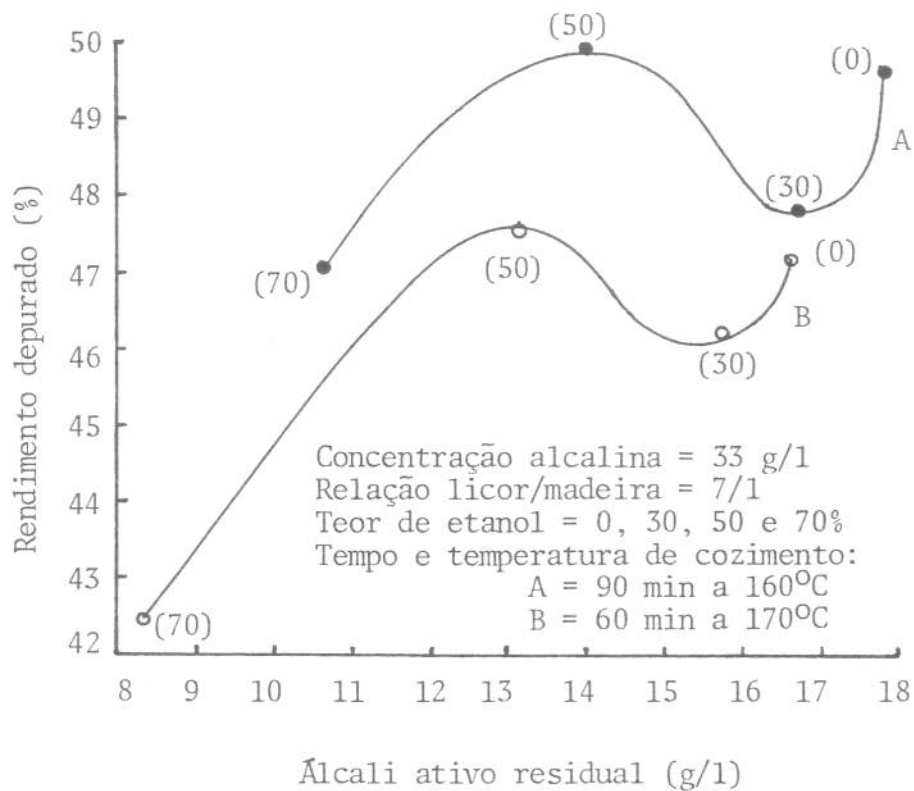


FIGURA 10 - Relação Entre o Alkali Ativo Residual e o Rendimento Depurado das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Diferentes Teores de Etanol e Temperaturas de Cozimento.

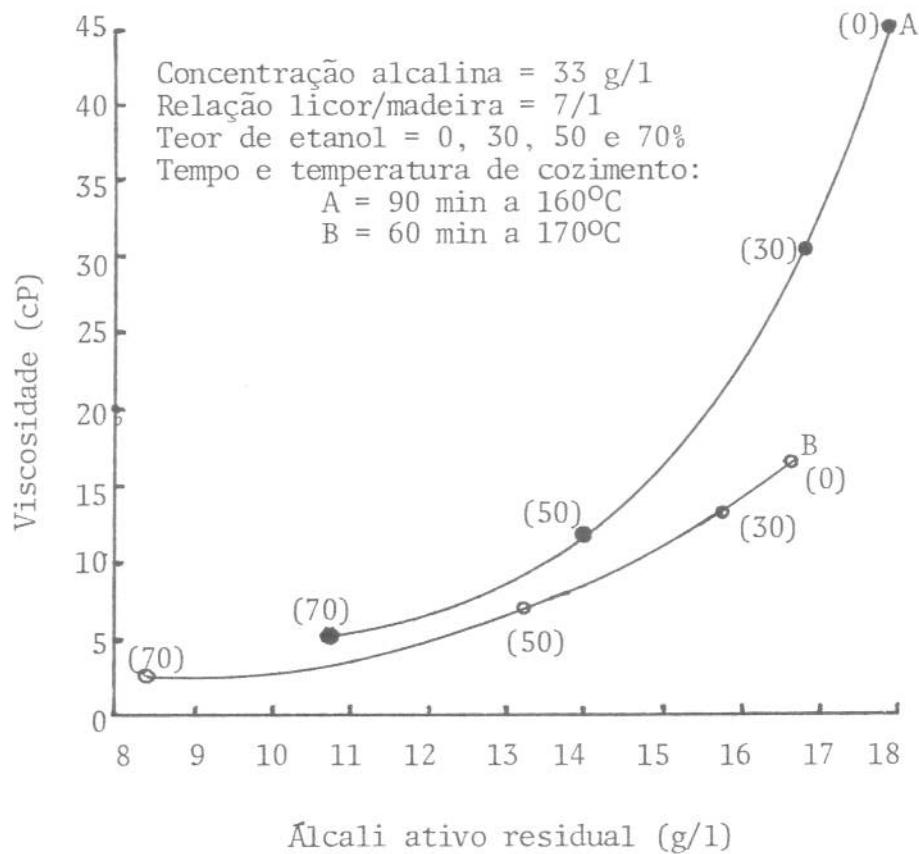


FIGURA 11 - Relação Entre o Álcali Ativo Residual e a Viscosidade das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto, Produzidas com Diferentes Teores de Etanol e Temperaturas de Cozimento.

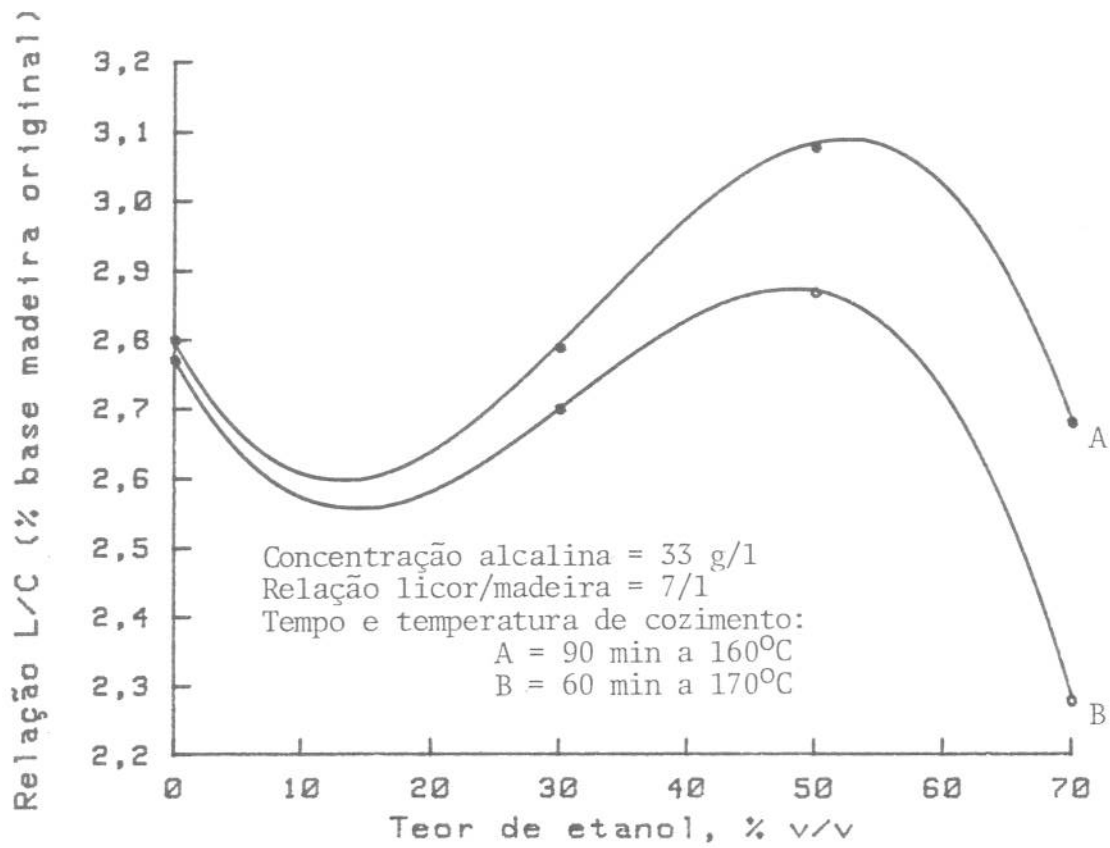


FIGURA 12 - Efeito do Teor de Etanol na Seletividade (Relação L/C : = Lignina/Carboidratos Dissolvidos) da Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.

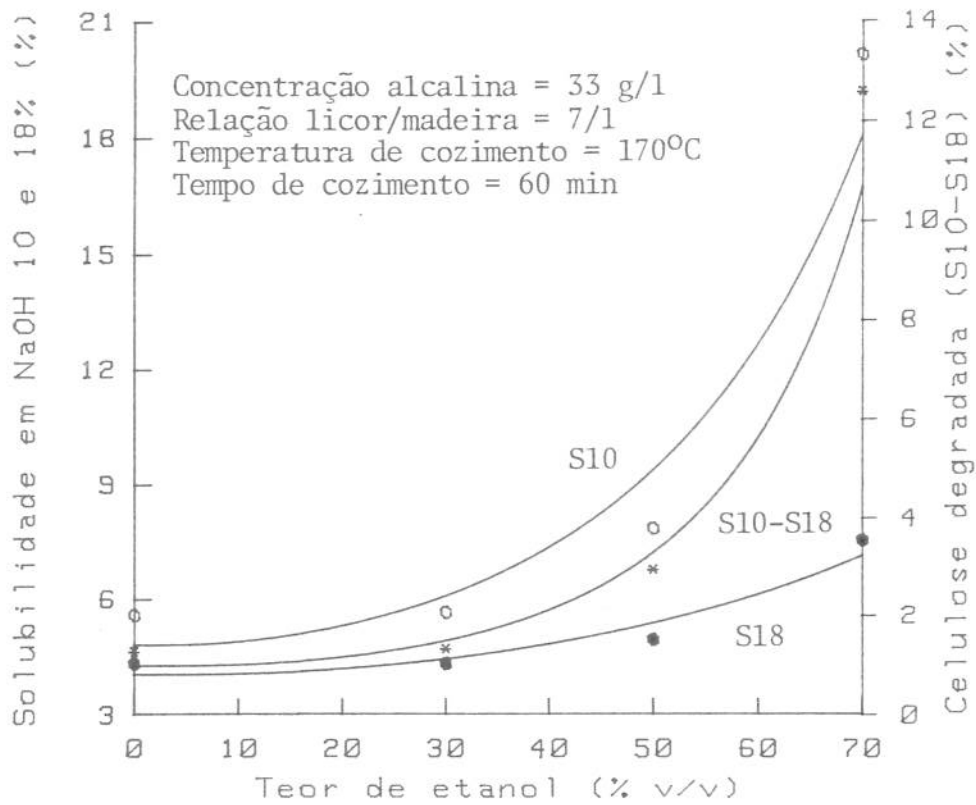


FIGURA 13 - Efeito do Teor de Etanol na Solubilização das Polpas Etanol/Soda (Branqueadas) de Madeira de Eucalipto em Hidróxido de Sódio 10 e 18% (S10 = Solubilidade em NaOH 10%, S18 = Solubilidade em NaOH 18% e S10 - S18 = Diferença Entre os Valores S10 e S18).

A presença do etanol no licor de cozimento, em comparação com o processo soda (0% de etanol), resultou em polpas com maior teor de substâncias solúveis em NaOH 10 e 18%, indicando um maior teor de carboidratos de menor peso molecular. Este maior teor poderá ter sido proveniente de um efeito de degradação do etanol nos carboidratos. Teores de etanol acima de 50% foram responsáveis por alta solubilização de, principalmente, celulose. Os resultados revelam que, além da grande perda de rendimento a partir de 50% de etanol, a celulose presente na polpa foi, provavelmente, mais degradada, tornando-se, conseqüentemente, mais facilmente solubilizada em NaOH.

Apesar de a presença do etanol ter causado maiores efeitos negativos na viscosidade e na solubilização dos carboidratos, a adição de cerca de 50% do etanol contribuiu para a melhoria da deslignificação, para o aumento do rendimento e da seletividade da polpação, comparativamente à polpação soda (0% de etanol), para as mesmas condições de cozimento.

4.5. Efeito da Temperatura e do Tempo de Cozimento à Máxima Temperatura na Deslignificação, nos Rendimentos, na Seletividade da Polpação e na Viscosidade das Polpas

O estudo do efeito da temperatura na polpação etanol/soda foi realizado, mantendo-se constantes as melhores condições verificadas nos cozimentos anteriores (relação licor/madeira = 7/1, concentração alcalina = 33 g/l e teor de etanol = 50%). As temperaturas de cozimento analisadas foram 160, 165 e 170°C e os tempos à temperatura foram estabelecidos em função da temperatura (150, 96, 90 e 60 minutos). Os resultados desses cozimentos são apresentados no Quadro 3, em que foram incluídos os resultados obtidos de cozimentos experimentais realizados para estabelecimentos das condições necessárias à obtenção do número kappa 18.

O aumento da temperatura, para um mesmo tempo de cozimento, resultou na diminuição do número kappa, dos rendimentos, da viscosidade e da seletividade da polpação, o que pode ser explicado pela intensificação das reações de degradação da lignina e dos carboidratos. Esses resultados indicam que, na polpação etanol/soda, seria preferível utilizar uma temperatura menor (160 ou 165°C) e um tempo de cozimento menor. Comparando os resultados obtidos na polpação etanol/soda, realizada a 160°C e 150 minutos de cozimento, verificam-se no mesmo grau de deslignifica -

QUADRO 3 - Efeito da Temperatura de Cozimento na Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto

Condições de Cozimento e Características das Polpas*	Temperatura Máxima, °C				
	160	165	170	160	165
Tempo de cozimento à temperatura, min	60,0	60,0	60,0	90,0	150,0
Número kappa	29,4	22,0	18,6	21,8	17,7
Rendimento total, %	51,1	49,4	48,0	50,0	48,5
Rendimento depurado, %	50,6	48,9	47,7	49,9	48,0
Teor de rejeitos, %	0,5	0,5	0,3	0,2	0,5
Viscosidade, cP**	24,20	10,24	6,90	11,76	7,58
Seletividade de polpação (L/C)	3,03	2,95	2,87	3,08	2,91
Alcali ativo residual, g/l	15,09	13,92	13,20	14,08	13,92
pH do licor negro	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0

* Outras condições de cozimento: relação licor/madeira = 7/1; concentração alcalina = 33 g/l, teor de etanol = 50% e tempo até temperatura = 90 min.

** A viscosidade foi determinada em amostras de polpas branqueadas com uma solução de clorito de sódio e ácido acético, tamponada para pH = 4,7 com acetato de sódio, em temperatura de 70 ± 2°C.

ção, semelhantes valores de rendimento depurado e de seletividade da polpação kraft. No entanto, a polpa etanol/soda apresentou baixa viscosidade. A polpação etanol/soda realizada a 160°C e 90 minutos de cozimento, em relação a polpação kraft resultou em maiores valores de rendimento depurado (cerca de 1%), de número kappa (cerca de 3,5 unidades) e de seletividade da polpação. A elevação do número kappa pode não ser limitante neste tipo de polpa, necessitando de estudos de branqueamento para a sua caracterização.

Mesmo utilizando-se as melhores condições de cozimento obtidas neste estudo (concentração alcalina = 33 g/l, relação licor/madeira = 7/1, teor de etanol = 50% v/v e tempo de 150, 96 e 60 minutos nas temperaturas 160, 165 e 170°C, respectivamente), as polpas etanol/soda apresentaram, para um mesmo grau de deslignificação, rendimentos depurados cerca de 0,5 a 1% inferiores à polpação kraft e cerca de 2 a 2,5% superiores à polpação soda convencional.

A maior desvantagem da polpação etanol/soda em comparação com a polpação kraft, kraft/AQ e soda foi a baixa viscosidade das polpas, o que poderá comprometer as características de resistência.

4.6. Modificação dos Constituintes Químicos e das Características da Polpa, Durante a Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto

Este estudo foi desenvolvido, realizando-se uma série de cozimentos, com repetição, nas mesmas condições e variando-se o tempo total de cozimento para simular um único cozimento com retiradas de amostras de cavacos a intervalos (de tempo) preestabelecidos. Foram utilizadas as seguintes condições de cozimento: teor de etanol = 50%, concentração alcalina = 50 g/l, relação licor/madeira = 4/1, temperatura máxima = 170°C, tempo até temperatura máxima (quando aplicável) = 90 minutos e tempo total de cozimento = 30, 60, 73, 90, 105, 120, 135 e 150 minutos.

4.6.1. Deslignificação

Os valores médios de lignina residual obtidos durante a polpação etanol/soda são apresentados no Quadro 4 e na Figura 14. Nesta figura, pode ser observado que a deslignificação ocorreu em três fases distintas: uma fase inicial de deslignificação lenta, compreendida no intervalo de 0 a 60 minutos; uma fase intermediária (60 a 90 minutos), de des-

QUADRO 4 - Efeito do Tempo de Cozimento nas Características das Polpas Etanol/Soda, Kraft e Soda de Madeira de Eucalipto*

Processo	Tempo total de cozimento, min.	Temperatura de cozimento, °C	Lignina residual, %	Número Kappa	Rend. total %	Rend. deparado, %	Viscosidade de 2%, CP	Holoceulose, %	Solubilidade, %			
									Pentosanas, %	NaOH 10%	NaOH 18% Etanol/Tolueno	
Etanol/soda (carga alcalina = 20%, relação licor/madeira = 4/1 e teor de etanol = 50%)	0	-	27,0	-	100,0	-	16,76	69,4	15,8	24,4	22,9	1,79
	30	83	26,5	-	99,1	-	35,42	63,8	14,7	20,1	17,8	3,22
	60	127	24,8	-	98,6	-	26,16	57,0	12,8	16,2	12,8	5,53
	73	145	17,8	-	76,6	-	-	-	-	-	-	-
	90	170	6,6	43,9	54,4	51,4	14,61	50,5	7,3	13,4	9,5	0,16
	105	170	4,2	28,0	51,2	50,4	9,52	-	6,8	-	-	0,12
	120	170	3,6	23,8	49,8	49,1	7,42	48,6	6,5	11,2	6,9	0,11
	135	170	3,0	19,8	47,6	47,4	5,51	-	6,1	-	-	0,10
	150	170	2,8	18,7	46,9	46,8	5,34	46,2	5,9	9,9	5,6	0,10
	Kraft (carga alcalina = 15%, sulfidez = 25% e relação licor/madeira = 4/1)	150	170	2,7	18,2	49,3	48,8	40,56	48,7	7,2	12,4	9,9
150		170	2,7	18,0	45,9	45,8	15,36	45,4	4,4	5,2	3,7	0,14
Soda (carga alcalina = 21,5% e relação licor/madeira = 4/1)	150	170	2,7	18,0	45,9	45,8	15,36	45,4	4,4	5,2	3,7	0,14

* Valores de lignina, holoceulose, pentosanas e solúveis em etanol/tolueno em relação ao peso seco da madeira.
 ** Os valores de viscosidade e de solubilidade em NaOH 10 e 18% foram obtidos em amostras branqueadas com uma solução de clorito de sódio e ácido acético, tamponada para pH = 4,7 com acetato de sódio e em temperatura de 70 ± 20C.

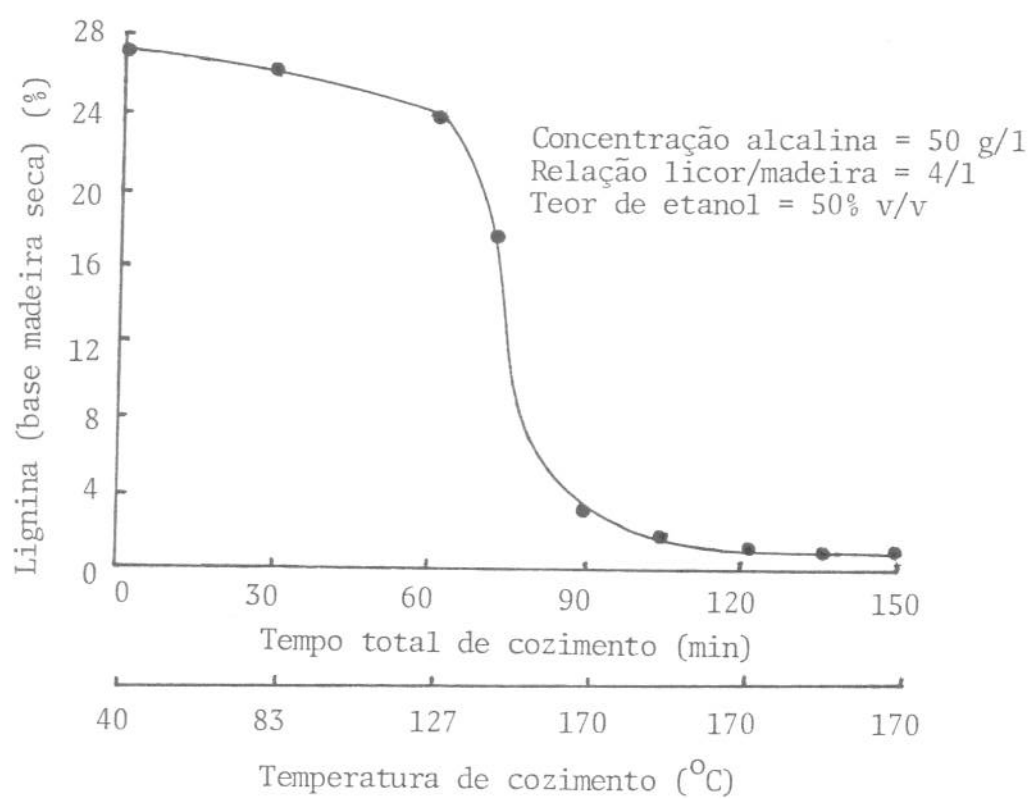


FIGURA 14 - Deslignificação de Madeira de Eucalipto Durante a Polpação Etanol/Soda.

lignificação intensa; e, finalmente, uma fase de deslignificação residual lenta que ocorreu após 90 minutos de cozimento.

A baixa taxa inicial de deslignificação poderia, provavelmente, ser explicada pela impregnação deficiente dos cavacos nessa fase e pela temperatura relativamente baixa (127°C) atingida nesse período de tempo. Em comparação com o processo kraft, estudado por BUSNARDO *et alii* (9, 10), que requer temperatura cerca de 145°C para atingir a máxima impregnação dos cavacos e o início da fase de deslignificação intensa, no processo etanol/soda essa fase iniciou-se em temperatura mais baixa (cerca de 130°C). A menor tensão superficial do licor etanol/soda causada pela baixa tensão superficial do etanol (22,75 dinas/cm do etanol e 72,75 dinas/cm da água (12)) e a alta concentração alcalina utilizada foram, provavelmente, as principais causas que favoreceram a deslignificação do processo etanol/soda.

Após 90 minutos de cozimento, a deslignificação ocorreu com menor intensidade com tendência a estabilizar. Esse fenômeno é típico dos processos de polpação de madeira, uma vez que a lignina residual apresenta-se fortemente condensada e resistente às reações de degradação (47 e 78).

4.6.2. Degradação e Solubilização dos Carboidratos

Na Figura 15, são ilustradas a remoção da holocelulose e das pentosanas e a variação da viscosidade das polpas durante a polpação etanol/soda. Nesta figura, pode ser observado que os carboidratos da madeira, principalmente as pentosanas, foram muito instáveis no licor alcalino contendo etanol. Durante os primeiros 30 minutos de cozimento, foram solubilizadas cerca de 7 e 10% do teor inicial de pentosanas e holocelulose, respectivamente. Após 50 minutos de cozimento, a solubilização das pentosanas tornou-se intensa e ao atingir 90 minutos de cozimento (170°C), 54% das pentosanas e 24% da holocelulose haviam sido solubilizadas.

Na produção de uma polpa etanol/soda com número kappa 18, foram removidos cerca de 63% das pentosanas e 35% da holocelulose inicialmente presentes na madeira. Estes valores podem ser comparados com os valores de pentosanas e holocelulose, apresentados no Quadro 4, para as polpas kraft e soda. Pode ser verificado que a presença do etanol no licor alcalino de cozimento resultou em maior retenção de carboidratos que a polpação soda convencional. Estes valores, no entanto, foram inferiores àque-

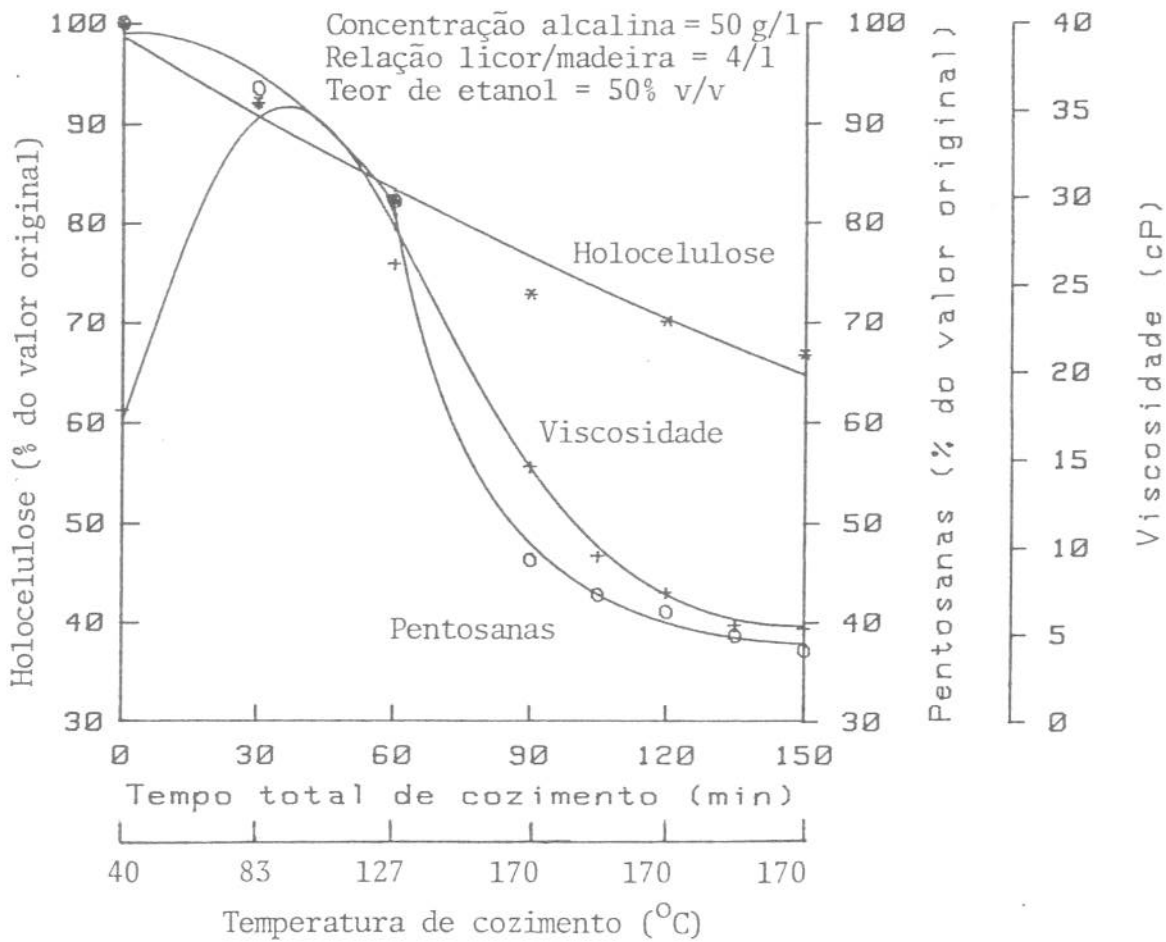


FIGURA 15 - Solubilização da Holocelulose, das Pentosanas e Variação da Viscosidade das Polpas (Branqueadas), Durante a Polpação Etanol/Soda.

les observados para a polpa kraft.

Durante a polpação etanol/soda, a viscosidade das polpas, determinadas nas holoceluloses (inclusive dos cavacos, ou seja, tempo zero de cozimento), aumentou até os 30 minutos de cozimento, decrescendo acentuadamente a partir desse tempo. Considerando-se que a deslignificação com clorito de sódio, utilizada na obtenção da holocelulose, possui apenas uma pequena ação sobre os carboidratos (72), uma possível explicação para a viscosidade relativamente baixa da holocelulose da madeira é que esta contém toda a fração de hemicelulose e cadeias de celulose de baixo peso molecular, o que contribui para a diminuição do grau médio de polimerização. A solubilização dos carboidratos de baixo peso molecular, durante os primeiros 40 minutos de cozimento, contribuiu para o aumento do grau médio de polimerização dos carboidratos, como é demonstrado pela elevação da viscosidade. A continuação do cozimento, além desse tempo, causou degradação dos carboidratos com conseqüente decréscimo da viscosidade da polpa.

Para se analisar o teor, nas polpas, de carboidratos degradados, durante a polpação etanol/soda, foram realizados testes de solubilidade das polpas em NaOH 10 e 18%. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16. O aumento do tempo de cozimento resultou na diminuição do teor de carboidratos solúveis em NaOH 10 e 18% e no aumento do teor de celulose degradada, calculado pela diferença das solubilidades em NaOH 10 (S10) e 18% (S18).

Como a condição de alcalinidade utilizada na polpação etanol/soda foi semelhante àquela empregada no processo alcalino tradicional, um dos mecanismos responsáveis pela degradação e solubilização dos carboidratos, durante a polpação, foi o de hidrólise alcalina. Nestas condições de cozimento, os mecanismos de despolimerização terminal, a partir dos grupos terminais redutores, e o de hidrólise alcalina das ligações β -glucosídicas da celulose são bem caracterizados e definidos (11, 31, 72). Os mecanismos de degradação dos carboidratos da madeira com álcoois, apesar de não estarem bem esclarecidos, sabe-se que estes têm efeitos na degradação dos mesmos, como foi verificado por vários pesquisadores (4, 29, 30, 76).

4.6.3. Solubilização de Extrativos

Para a produção de polpa branqueável de boa qualidade, é desejá-

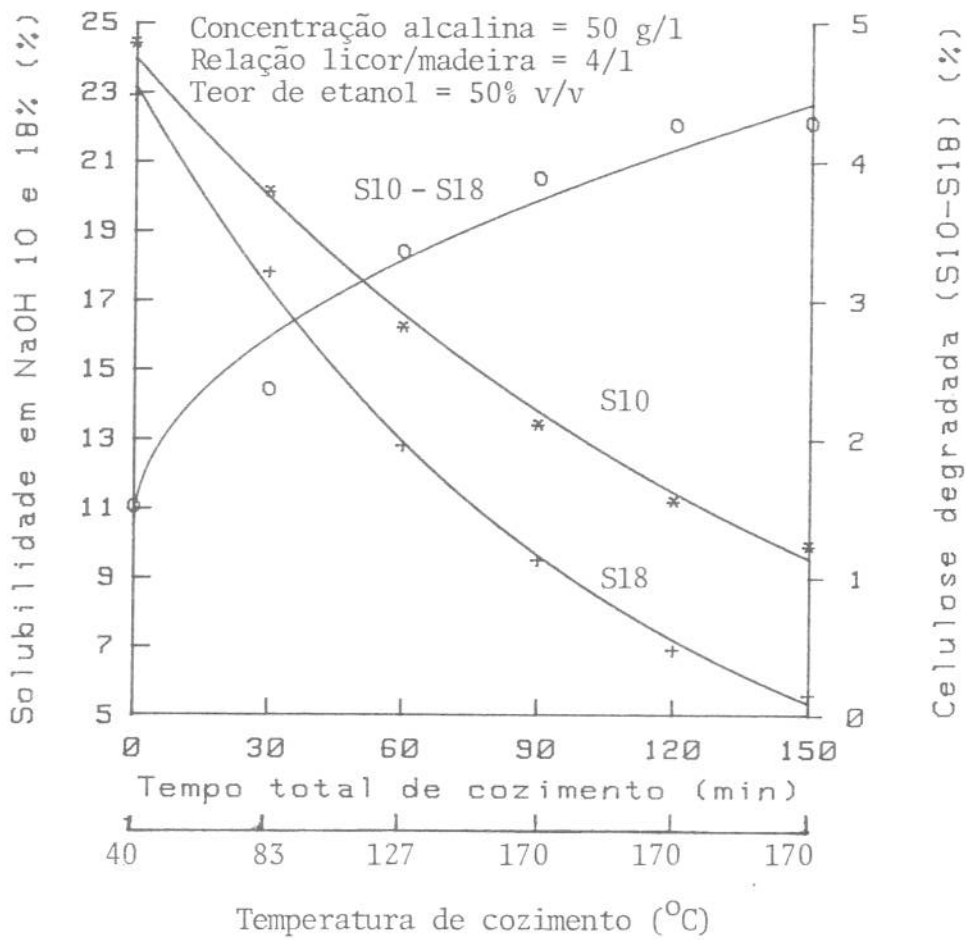


FIGURA 16 - Variações nos Valores de Solubilidades em Hidróxi do de Sódio 10(S10) e 18% (S18) e do Teor de Celulose Degradada (S10 menos S18), Durante a Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto.

vel a solubilização máxima dos extrativos, em virtude de causarem problemas no processamento e na qualidade da polpa branqueada. As modificações do teor de extrativos na polpa, solúveis em álcool/tolueno, durante o cozimento etanol/soda, são apresentados no Quadro 4. Verifica-se que o teor de solúveis em álcool/tolueno aumentou durante os primeiros 60 minutos de cozimento, o que poderia ser explicado pelo aumento do teor de carboidratos de baixo peso molecular, também solúveis em etanol/tolueno (Norma TAPPI T₂₀₄ os-76). No intervalo de 60 a 90 minutos, ocorreu pronunciada dissolução dessas substâncias e, no final do cozimento (150 minutos), 95% do teor originalmente presente na madeira haviam sido dissolvidos. Este valor é superior aos resultados normalmente obtidos e citados (24 e 75) para a polpa kraft de madeira de *E. grandis*, com número kappa 20.

4.7. Características de Resistência das Polpas Soda, Kraft, Kraft/AQ e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto

Para melhor caracterização da polpa etanol/soda, suas propriedades de resistência foram comparadas com as das polpas kraft, kraft/AQ e soda. A polpa etanol/soda foi produzida, utilizando-se as seguintes condições de cozimento: concentração alcalina = 33 g/l; relação licor/madeira = 7/1; teor de etanol = 50% v/v; tempo de cozimento = 60 minutos e temperatura de cozimento = 170°C. Para obtenção das polpas kraft, kraft/AQ e soda, as condições utilizadas foram: concentração alcalina = 37,5 e 53,75 g/l, respectivamente, para a polpação kraft e soda, temperatura = 170°C, tempo à temperatura = 60 min, sulfidez na polpação kraft e kraft/AQ = 25% e AQ = 0,025 e 0,050%.

A moagem das polpas foi realizada em moinho Jockro, na consistência 6%, durante 25, 50, 75 e 100 minutos e o efeito do tempo de moagem no desenvolvimento do grau Schopper-Riegler, da densidade aparente, do alongamento e das resistências à tração, estouro e rasgo pode ser analisado, observando os dados apresentados no Quadro 5. O desenvolvimento do °SR com o aumento do tempo de moagem é apresentado na Figura 17. As polpas kraft e kraft com adição de 0,025 e 0,050% de AQ apresentaram características semelhantes de moagem.

O desenvolvimento do °SR para a polpa etanol/soda foi mais pronunciado que o das polpas soda, kraft e kraft/AQ. Efeitos semelhantes foram verificados por PASZNER e BAHERA (67) na moagem da polpa de conífera, produzida pelo processo metanol em meio aquoso, tendo esse fenômeno

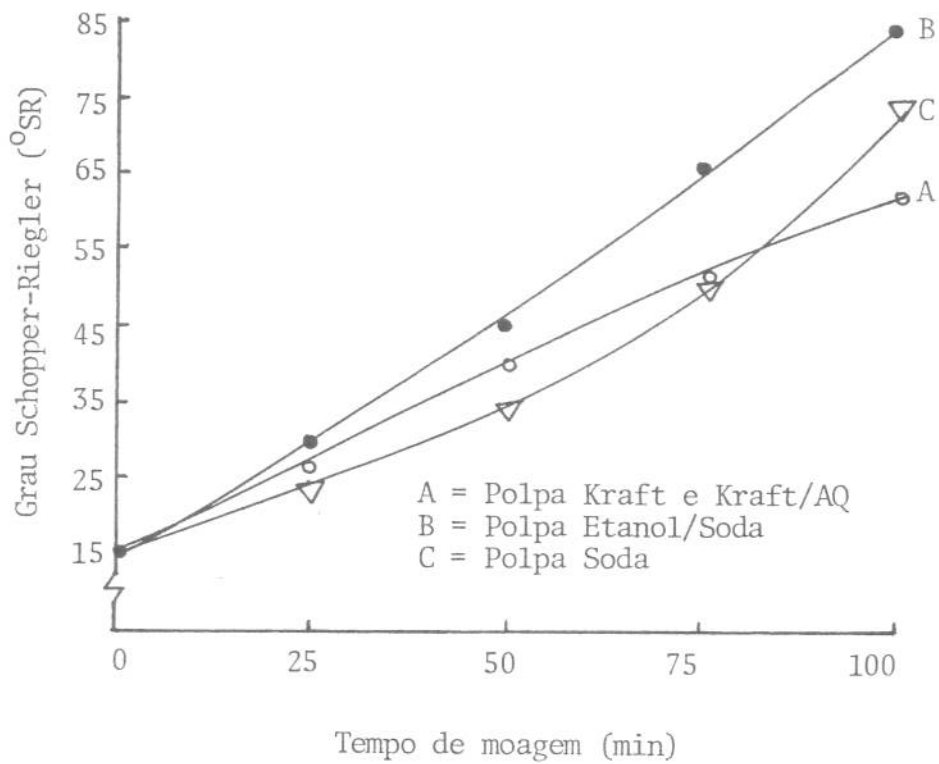


FIGURA 17 - Efeito do Tempo de Moagem no Grau Schopper-Riegler das Polpas Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro.

tido explicado pela acentuada formação de finos, durante a operação de moagem.

Comparações entre propriedades de resistência de diferentes polpas, a um mesmo nível de $^{\circ}\text{SR}$, poderiam levar a interpretações pouco corretas, uma vez que diferentes polpas apresentam com a moagem diferentes comportamentos no desenvolvimento do $^{\circ}\text{SR}$. Além disso, existem comprovações (20) da ausência de correlação entre os graus de moagem e os volumes específicos de diferentes polpas, entre elas, a de *E. grandis*, demonstrando que essa técnica não fornece indicação precisa sobre a facilidade de moagem das polpas.

Durante o processo de formação da folha, os mecanismos de remoção de água envolvem um processo de filtração que está diretamente ligado à superfície específica do leito poroso em formação. Portanto, além de a determinação do $^{\circ}\text{SR}$ não apresentar as mesmas características dinâmicas da mesa plana, o teor de finos na polpa deverá afetar o fenômeno de drenagem de água. Tem sido verificado (20) que a superfície específica dos finos formados durante a moagem cresce, quase exponencialmente, com o prosseguimento da moagem, afetando a drenabilidade.

Por causa dos aspectos acima mencionados, as propriedades de resistência das folhas de teste das polpas foram relacionadas com a densidade aparente, técnica preconizada por vários autores (27, 77). Em vez do grau de moagem é aconselhável a utilização da densidade aparente, uma vez que está relacionada tanto com processo de flexibilização das fibras, que irão formar a estrutura do papel, como com o grau de consolidação das folhas e com o aumento da intensidade de ligações entre fibras e que, além das características originais da polpa, são responsáveis pelo desenvolvimento das propriedades, com o progresso da moagem.

As relações entre a densidade aparente e a resistência à tração, ao estouro e ao rasgo das polpas kraft e kraft com adição de 0,025 e 0,050% de AQ foram semelhantes, conforme está demonstrado nas Figuras 18, 19 e 20. As resistências à tração, ao estouro e ao rasgo das polpas kraft e kraft/AQ apresentaram uma relação direta com o aumento da densidade aparente. Este efeito demonstra que a modificação da estrutura das fibras, com a intensificação da moagem, alterando a densidade aparente, altera também as características de resistência destas polpas.

As polpas kraft e kraft/AQ que possuíam maior teor de pentosanas e maior viscosidade que as outras polpas apresentaram maiores resistências à tração, ao estouro e ao rasgo. Este resultado revela que a polpa-

ção kraft proporcionou fibras com melhores características intrínsecas que as fibras resultantes da polpação soda e etanol/soda, sendo capazes de suportar e absorver melhor a energia aplicada durante a operação de moagem. As polpas kraft apresentaram as maiores resistências à tração, tendo a polpa etanol/soda apresentado resistências intermediárias entre as da kraft e da soda (Figura 18).

Em níveis mais baixos de moagem, a polpa etanol/soda apresentou maiores resistências ao estouro que a polpa soda, mas, com o prosseguimento da moagem, a resistência da polpa soda tornou-se superior. As maiores resistências ao estouro foram apresentadas pelas polpas kraft (Figura 19). A polpa etanol/soda mostrou as menores resistências ao rasgo, tendo a polpa soda apresentado altas resistências ao rasgo no início da moagem, mas, com o desenvolvimento da moagem sua resistência decresceu, sendo superada pelas polpas kraft (Figura 20).

Enquanto as polpas kraft apresentaram um aumento constante das propriedades de resistência com o desenvolvimento da moagem, as polpas soda e etanol/soda demonstraram uma tendência de estabilização (tração e estouro) ou de diminuição (rasgo) de suas resistências em níveis mais altos de moagem. Efeito semelhante foi observado por GIERTZ (27) para diversos tipos de polpa. Os resultados da resistência à tração, ao estouro e ao rasgo das polpas soda e etanol/soda (Figuras 18, 19 e 20) revelam que estas polpas não foram capazes de suportar as repetidas aplicações de energia, após determinado nível de moagem. Essas propriedades de resistência dependem, fundamentalmente, da intensidade das ligações entre as fibras, desenvolvidas com a operação da moagem e da resistência intrínsecas das fibras. De acordo com CLAUDIO-DA-SILVA JR (20), a influência da fibrilação externa e da formação de finos, na consolidação da folha úmida e na formação de ligações entre as fibras, deve ser considerada como secundária em relação à delaminação das paredes das fibras e ao conseqüente entumescimento, através da absorção de água. Provavelmente, as fibras da polpa etanol/soda devem ter apresentado delaminação externa, com conseqüente aumento do teor de finos.

De maneira geral, os resultados deste estudo demonstraram que o aumento da relação licor/madeira, da concentração alcalina, da carga alcalina, do teor de etanol e do tempo de cozimento foram benéficos à deslignificação pelo processo etanol/soda, contudo, paralelamente, o aumento destas variáveis, nos limites estudados, foram fortemente prejudiciais ao rendimento e na viscosidade das polpas.

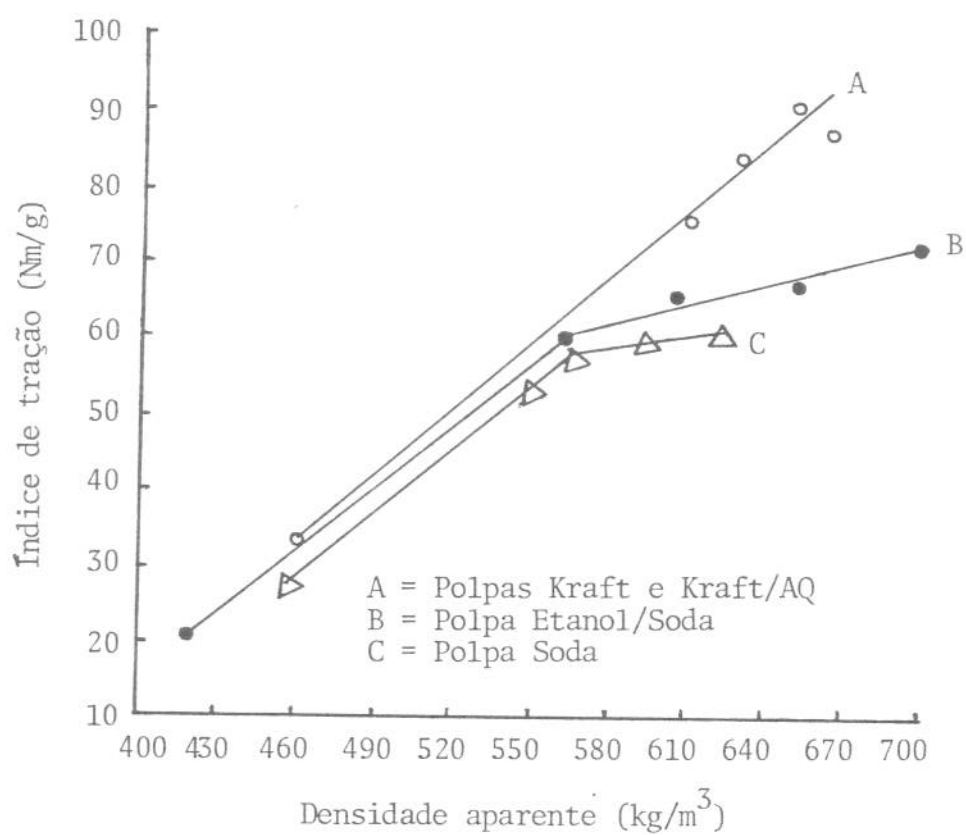


FIGURA 18 - Relação Entre a Densidade Aparente e a Resistência à Tração das Polpas Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro.

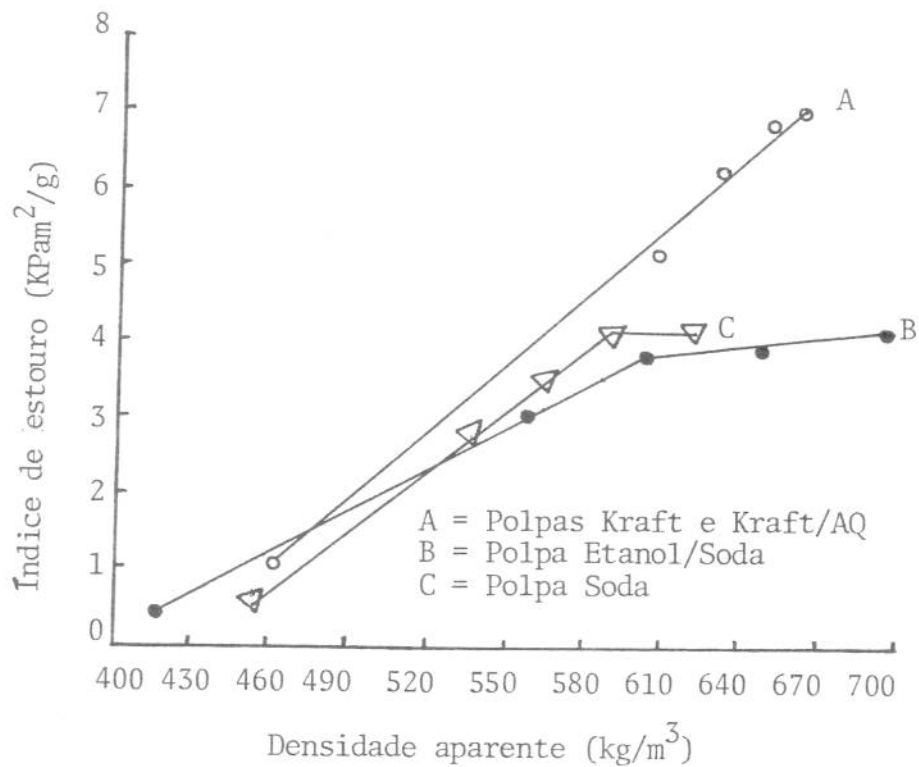


FIGURA 19 - Relação Entre a Densidade Aparente e a Resistência ao Estouro das Polpas Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro.

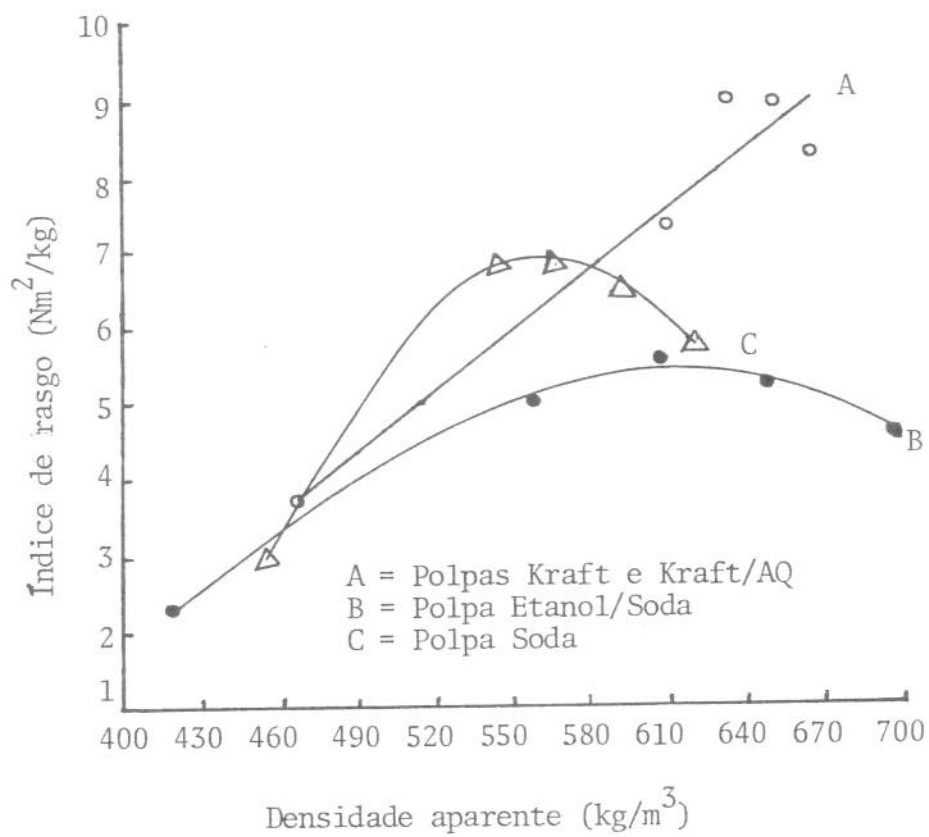


FIGURA 20 - Relação Entre a Densidade Aparente e a Resistência ao Rasgo das Polpas, Soda, Kraft, Kraft/Antraquinona (0,025 e 0,050%) e Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto - Moagem em Moinho Jockro.

A polpação etanol/soda realizada, utilizando-se as melhores condições de polpação, estudadas para cada variável, foi superior à polpação soda convencional, quanto ao rendimento, teor de pentosanas na polpa, teor de carboidratos solúveis em NaOH 10 e 18% e na solubilização dos extrativos. Entretanto, apresentou menor viscosidade, resistência ao rasgo e semelhantes características de resistência à tração e ao estouro.

Em relação à polpação kraft e kraft/AQ, para um mesmo valor de lignina residual, a polpação etanol/soda apresentou menores valores de rendimento, de pentosanas, de viscosidade, de extrativos e pobres características de resistência.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Foi utilizada uma mistura de cavacos industriais de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, na proporção aproximada de 88:12, em relação ao peso úmido da madeira, para verificar o efeito da concentração alcalina (20, 33 e 50 g/l, como Na₂O), da relação licor/madeira (4/1, 7/1, 10/1 e 15/1), da temperatura máxima de cozimento (160, 165 e 170°C), do tempo total de cozimento (0, 30, 60, 73, 90, 105, 120, 135 e 150 minutos), do tempo de cozimento à máxima temperatura (60, 90 e 150 minutos a 160°C e 60 e 96 minutos a 165°C de temperatura), do teor de etanol (0, 30, 50 e 70% v/v) e da adição de 0,025 e 0,050% de AQ, na polpação etanol/soda. Polpas soda, kraft e kraft com adição de 0,025 e 0,050% de AQ foram produzidas com número kappa 18 ± 1 para serem utilizadas como referência.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que:

A deslignificação pelo licor etanol/soda ocorreu em três fases distintas: uma fase inicial lenta, seguida por uma rápida deslignificação principal e, finalmente, por uma fase lenta de deslignificação residual. O ponto crítico de início da máxima deslignificação ocorreu após cerca de 60 minutos de cozimento (temperatura cerca de 130°C).

A relação licor/madeira, numa mesma concentração alcalina, teve pronunciado efeito favorável à delignificação e desfavorável aos rendimentos e à viscosidade das polpas. O aumento da relação licor/madeira até 7/1 possibilitou diminuir a concentração alcalina, obtendo-se a mesma deslignificação alcançada com a relação 4/1. O aumento da concentração alcalina favoreceu a deslignificação e a dissolução dos carboidratos, re

sultando em polpas com baixo rendimento e viscosidade.

A elevação da temperatura resultou em maior degradação dos carboidratos e em polpas com menores rendimentos, viscosidade e em menor seletividade de polpação. A diminuição da temperatura e o aumento do tempo de cozimento, simultaneamente, favoreceram o rendimento e a viscosidade das polpas. O aumento do tempo de cozimento teve um pronunciado efeito na degradação e na remoção dos constituintes químicos da madeira.

A presença do etanol no licor alcalino teve um grande efeito na diminuição da viscosidade das polpas, mesmo em baixos valores de tempo e de temperaturas de cozimento. Baixos teores de etanol (0 a 30%) favoreceram a deslignificação e a dissolução dos carboidratos, enquanto altos teores (50 a 70%) prejudicaram a deslignificação e favoreceram a degradação e a remoção dos carboidratos. Valores intermediários de etanol (30 a 50%) melhoraram a deslignificação, o rendimento e a seletividade da polpação. O aumento do teor de etanol (0 a 70%) causou um maior consumo de álcali. No entanto, este maior consumo de álcali não se correlacionou com a diminuição do número kappa e do rendimento depurado, mas teve correlação direta com a diminuição da viscosidade das polpas.

A adição de até 0,050% de AQ à polpação kraft e etanol/soda contribuiu para o aumento do rendimento, mas não afetou o teor de rejeitos, a viscosidade e a solubilidade das polpas em NaOH 10 e 18%.

A polpação etanol/soda, realizada utilizando-se as melhores condições de cozimento para obtenção de número kappa 18, resultou em menores valores de rendimentos (0,5 a 1%), de rejeitos, de seletividade de polpação e de viscosidade das polpas, comparativamente à polpação kraft. Em comparação com a polpação soda convencional, a polpação etanol/soda apresentou maiores rendimentos depurados (2 a 2,5%), maiores teores de pentosanas, de seletividade de polpação, de solubilidade em NaOH 10 e 18% e menores valores de viscosidade.

Com a moagem em moinho Jockro, a polpa etanol/soda, em relação às outras polpas, apresentou maior aumento do $^{\circ}\text{SR}$ com o aumento do tempo de refino, provavelmente, em virtude da formação mais intensa de finos.

A polpa etanol/soda apresentou menor resistência ao rasgo que as polpas kraft, kraft/AQ e soda. As resistências à tração e ao estouro da polpa etanol/soda foram, em geral, semelhantes às da polpa soda, mas inferiores às da polpa kraft.

Na produção de polpas etanol/soda, com número kappa 18, os melho

res resultados de rendimento e de seletividade da polpação foram obtidos, utilizando-se: teor de etanol = 50%; relação licor/madeira = 7/1; concentração alcalina = 33 g/l; tempo de cozimento = 60 minutos a 170°C; 96 minutos a 165°C ou, ainda, 150 minutos a 160°C. A utilização das temperaturas mais baixas (160 e 165°C) favoreceu o rendimento, a seletividade do processo e a viscosidade da polpa. Entretanto, para a obtenção do número kappa 18, foi necessário utilizar longos tempos de cozimento (240 e 186 minutos, respectivamente).

Os resultados deste estudo demonstraram que a baixa viscosidade das polpas etanol/soda e as características de resistência e de rendimento inferiores às da polpa kraft constituem, ainda, desvantagens do processo etanol/soda. Entretanto, o processo etanol/soda apresenta, em relação ao processo kraft, as vantagens de ser livre de compostos odoríficos de enxofre, maior facilidade de concentração do licor negro e maior remoção dos extrativos durante o cozimento.

6. RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos demonstraram que seria recomendável a realização de novos estudos, objetivando obter maiores informações a respeito do processo e da utilização da polpa etanol/soda. Recomenda-se investigar os mecanismos de degradação dos constituintes químicos da madeira pelo etanol em meio aquoso e em meio alcalino aquoso. A análise dos componentes químicos no licor residual de cozimento pode também contribuir para um maior conhecimento do processo, além de fornecer informações a respeito da quantidade e da constituição dos componentes químicos da madeira dissolvidos no licor residual. Estudos da potencialidade desses subprodutos também devem ser realizados.

O teor de etanol consumido e/ou alterado durante o cozimento ainda não é conhecido. É importante o conhecimento desse aspecto no desenvolvimento do processo. O conhecimento dos elementos ambientais de poluição aquática, com a introdução de possíveis resíduos contendo etanol, é importante e merece maior atenção.

A presença do etanol no licor de cozimento mostrou que os processos de penetração e de difusão dos componentes químicos do cozimento parecem ser facilitados. Esse aspecto poderia ser utilizado no estudo do processo em dois ou mais estádios, ou seja, uma primeira extração, contendo etanol e hidróxido de sódio, e outra contendo apenas hidróxido de sódio, ou uma ou mais extrações subsequentes contendo apenas etanol em meio aquoso. Neste último caso, o estudo em temperaturas acima de 170°C precisa ser investigado. Além disso, a adição de catalisadores poderá

contribuir para maior deslignificação e proteção dos carboidratos.

Aproveitando também a vantagem de maior facilidade de impregnação da madeira pelo licor contendo etanol, sugere-se a realização de estudos visando à produção de polpas de alto rendimento que necessitam de tratamento prévio para posterior desfibramento mecânico.

Recomenda-se estudar a potencialidade de utilização de polpa etanol/soda, produzida com alto rendimento para usos alternativos, como papéis para embalagens. A utilização da polpa etanol/soda para dissolução merece também ser investigada.

Estudos de branqueamento da polpa etanol/soda devem ser realizados, utilizando-se polpas com vários níveis de números kappa.

Recomenda-se a realização de estudo de otimização das variáveis de cozimento da polpação etanol/soda, utilizando um desenho estatístico adequado.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. APRIL, G.C.; KAMAL, M.M.; REDDY, J.A.; BOWERS, G.H.; HANSEN, S.M. Deslignification with aqueous-organic solvents of southern yellow pine. *Tappi*, 62(5):83-85, 1979.
2. APRIL, G.C.; HANSEN, S.M.; BHAROOCHA, R.; SHENG, J.; BRASWELL, D. *Aqueous organic solvent deslignification of southern woods*. Trabalho apresentado no 89th Symposium on Pulping and Bleaching Methods (National AIChE Meeting), Oregon. 1980. 28 p.
3. APRIL, G.C.; BHAROOCHA, R.; SHENG, J.; HANSEN, S. Prehydrolysis achieves higher organosolv deslignification. *Tappi*, 65(2):41-2, 1982.
4. ARONOVSKY, S.I. & GORTNER, R.A. The cooking process. IX. Pulping wood with alcohols and other organic reagents. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(11):1270-6, 1936.
5. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo. *Normas Técnicas ABCP*. (s.d.).
6. BAUMEISTER, M.E. & EDEL, E. Ethanol-water pulping. *Papier*, 34 (10A): V. 9-19, 1980.
7. BOWERS, G.H. & APRIL, G.C. Aqueous n-butanol deslignification of southern yellow pine. *Tappi*, 60(8):102-4, 1977.
8. BROWNING, B.L. ed. *The chemistry of wood*. New York, Interscience, 1963. 689 p.

9. BUSNARDO, C.A. & FOELKEL, C.E.B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I. Penetração. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 12.^o, São Paulo, 1979. Anais ..., São Paulo, ABCP, 1979. p. 75-82.
10. BUSNARDO, C.A.; FOELKEL, C.E.B.; REGAZZI, A.J. Deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida pelo processo kraft. I. Alterações na composição da madeira/"polpa". In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 15.^o, São Paulo, 1982. Anais..., São Paulo, ABCP, 1982. p. 55-75.
11. CASEY, J.P. ed. *Pulp and paper*. 3 ed., New York, John Wiley & Sons, 1979. v. 1. 820 p.
12. CASTELLAN, G.W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. 1978. v. 1. 489 p.
13. CHACON, G.M. *Influence of ethanol on the effectiveness of soda-anthraquinone pulping*. Syracuse, State University of New York College of Environment Science and Forestry, 1984. 92 p. (Tese M.S.).
14. CHANG, H. & SARKANEN, K.V. Species variation in lignin-effect of species on the rate kraft deslignification. *Tappi*, 56(3):132-4, 1973.
15. CHANG, P.C. & PASZNER, L. *Recovery and GC analysis of wood sugars from organosolv saccharification of douglas-fir heartwood*. Trabalho apresentado no 76th Canadian Wood Chemistry Symposium, Mont Gabriel, Canada, sept. 1976. 15 p.
16. CHANG, P.C.; PASZNER, L.; BOHNENKAMP, G. *Comparative dissolution rates of carbohydrate and lignin during acidified aqueous organosolv (AAOS) saccharification of alcohol-benzene extracted douglas-fir and aspen woods*. Trabalho apresentado no Tappi Forest Biology/Wood Chemistry Symposium, Madison, Wisconsin, (s.ed.). 1977. 18 p.
17. CHEMICAL ENGINEERING. Firms promete wood-pulping process. *Chemical Engineering*, 26:20, 1983.
18. CHEMICAL WEEK. New processing routes to paper. *Chemical Week*, 126 (11):57, 1980.
19. CHEMICAL WEEK. How solvent pulping gets more from the tree. *Chemical Week*, 134(1):26-8, 1984.
20. CLAUDIO-DA-SILVA JR, E. Efeitos da moagem nas propriedades das fibras. *O Papel*, 44(11):97-120, 1983.

21. DAIMA, H.; HOSOYA, S.; NAKANO, J. Methylation of benzil alcohol grup during alkali-methanol cooking. *J. Japan Wood Res. Soc.* (Mokuzai Gakkaishi), 22(9):539-40, 1976. (In: ABIPC, 47(9):926, 1977. Abst. 8999).
22. DAIMA, H.; HOSOYA, S.; NAKANO, J. Studies on alkali-methanol cooking (3). Behavior of lignin during cooking. *Japan Tappi*, 32(4):245-8, 1978. (In: ABIPC, 49(3):221, 1978. Abst. 1841).
23. DAIMA, H.; HOSOYA, S.; NAKANO, J.; ISHIZU, A. Studies on alkali-methanol cooking. (4) Model experiments for the behavior of lignin and carbohydrate during cooking. *Jappan Tappi*, 33(6):418-22, 1979. (In: ABIPC, 50(5):478, 1978. Abst. 4481).
24. DE VASCONCELOS DIAS, R.L.; SOUZA, C.; CISCONETTI, J.A.; CLAUDIO-DASILVA JR, E. Uma abordagem para o estudo de resinas: o uso de cromatografia gasosa. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 17^o, São Paulo, 1984. Anais ..., São Paulo, ABCP. 1984. v. 2. p. 491-511.
25. EDEL, E. MD organosolv pulping process. *Dent. Papierwirt*, (1): 39-42, 1984. (In: ABIPC, 55(3):316, 1984. Abst. 2969).
26. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATION. *Yearbook of forest products (1972-1983)*, Rome, 1985. 408 p.
27. GIERTZ, H.W. Effect of pulping processes on fiber properties and paper structure. In: OXFORD SYMPOSIUM, s.l., 1961. Paper, London, Published by the Technical Section of the British Paper and Board Marker's Association. (s.d.). p. 597-620.
28. GOMIDE, J.L. Produção de polpa celulósica de *Eucalyptus viminalis* pelo processo etanol, em digestores descontínuos. *Revista Árvore*, 2(1):41-50, 1978.
29. GOMIDE, J.L. Produção de celulose etanol de *Eucalyptus viminalis* utilizando um sistema de multiestágios. *Revista Árvore*, 2(2):152-68, 1978.
30. GOMIDE, J.L. Caracterização química do licor residual na produção de celulose etanol. *Revista Árvore*, 2(2):169-85, 1978.
31. GOMIDE, J.L. *Polpa de celulose-química dos processos alcalinos de polpação*. Viçosa, Univ. Federal de Viçosa, 1979. 50 p.
32. GOMIDE, J.L. & DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. *O Papel*. (No Prelo).
33. GREEN, J. & SANYER, N. Alkaline pulping in aqueous alcohols and amines. *Tappi*, 65(5):133-7, 1982.

34. HANSEN, S.M. & APRIL, G.C. Predicting solvent effects in organosolv treatment of southern yellowpine. *Biosources Dig.*, 3(1):5-16, 1981. (In: ABIPC, 53(10):1147, 1983. Abst. 10607).
35. HANSEN, S.M. *Role of solvent in aqueous-organic solvent deslignification of southern yellow pine*. Univ. Alabama. 1981. 272 p. (Tese Ph.D.). (In: ABIPC, 53(3):325, 1982. Abst. 2912).
36. IVENTA, A.G. *Feasibility study for commercial application of the alcohol pulping & recovery - APR Process*. (s.l.), (s. ed.), 1979, 87 p. (Mimeografado).
37. KATZEN, R.; FREDRICKSON, R.E.; BRUSH, B.F. Alcohol pulping appears feasible. *Pulp & Paper*, 54(8):144-9, 1980.
38. KLEINERT, T.N. & TAYENTHAL, W. Über newere versuche zur trennung von cellulose und inkrusten verschiedener hölze. *Angew. Chem.*, 44:788-91, 1931.
39. KLEINERT, T.N. Mechanisms of alkaline deslignification. I. The overall reaction pattern. *Tappi*, 49(2):53-7. 1966.
40. KLEINERT, T.N. Thermischer holzaufschluß in alcohol-wassermischungen. *Holzforschung und Holzverwertung*, 19(4):60-5, 1967.
41. KLEINERT, T.N. Mechanismen der zellstoffkochung. *Zellstoffkochung*, 21(10A):653-8, 1967.
42. KLEINERT, T.N. Organosolv pulping and recovery process. U.S. Pat. 3.585.104. 1971.
43. KLEINERT, T.N. Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi*, 57(8):99-102, 1974.
44. KLEINERT, T.N. Ethanol-water deslignification of sizable pieces of wood desintegration into stringlike fiber bundles. *Holzforschung*, 29(3):107-9, 1975.
45. KLEINERT, T.N. Ethanol-water deslignification of wood-rate constants and activation. *Tappi*, 58(8):170-1, 1975.
46. KLEINERT, T.N. Ethanol-water pulping of wood; technology and economic importance. *Papier*, 30(10A): v. 18-24, 1976.
47. KLEPE, P.J. Kraft pulping. *Tappi*, 53(1):35-47, 1970.

48. KOBAYASHI, M.E.; SASAKI, S.; GOBARA, K.; NAGASAWA, T. Economic evaluation of alkali-methanol cooking. *Japan Tappi*, 32(9):525-32, 1978. (In: ABIPC, 49(9):856, 1979. Abst. 7829).
49. KOSIKOVA, B. & POLCIN, J. Isolation of lignin from spruce by acidolysis in dioxano. *Wood Science Technology*, 7:308-16, 1973.
50. LACHENAL, D.; WANG, S.J.; SARKANEN, K.V. Non sulfur pulping of wheat straw. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Houston, 1983. Proceedings, Atlanta, Tappi, 1983. v. 2, p. 473-7.
51. LACIKA, E. *Manufacture of pulp by deslignification with alkalis in alcoholic media*. Bratislava. SVST, 1966. 43 p. (Thesis). (In: ABIPC, 39(11):955, 1969. Abst. 9681).
52. LÓPEZ, J.V.; BAHERA, M.E.B.; ASTURIAS, C.R. Obtencion de pulpas quimicas a partir de bagazo de cana de a azucar utilizando uma mescla de etanol-agua em presencja de pequenas cantidades de hidroxido de sodio. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3º, São Paulo, 1983. Anais ..., São Paulo, ABCP, 1983, p. 183-96.
53. LORA, J.H. & AZIZ, S. Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining. *Tappi Journal*, 68(8):94-7, 1985.
54. LOWE, K.E. Is pulping technology on verge of revolution? *Pulp & Paper*, 48(7):52-7, 1974.
55. MACDONALD, R.G. de. *Pulp and paper manufacture - the pulping of wood*. New York, McGraw-Hill. 1971. v. 1, 769 p.
56. MARTON, R. & GRANZOW, S. Ethanol-alkali pulping. *Tappi*, 65(6):103-6, 1982.
57. MCGEE, J.K. & APRIL, G.C. Chemicals from renewable resources: hemicellulose behavior during organosolv deslignification of southern yellow pine. *Chem. Eng. Commun.*, 19(1-3):49-56, 1982.
58. MCGEE, J.K. & APRIL, G.C. Alkali-alcohol: water deslignification of softwoods. In: PROC. PACIFIC CHEM. ENG. CONGR., Seoul, Korea, 1983, Anais ..., v. 4, p. 209-213. (In: ABIPC, 55(8):934, 1985. Abst. 8857).
59. NAKANO, J.; TAKATSUKA, C.; DAIMA, H. Studies on alkali-methanol cooking. (1). Dissolution behaviour of lignin and carbohydrate. *Japan Tappi*, 30(12):650-5, 1976. (In: ABIPC, 48(1):64, 1977. Abst. 384).
60. NAKANO, J.; TAKATSUKA, C.; DAIMA, H.; HOBAYASHI, M.E.; SASAKI, N. Studies on alkali-methanol cooking. (2). Strength of pulp sheet and recovery of methanol. *Japan Tappi*, 31(11):762-6, 1977. (In: ABIPC, 48(9):993, 1978. Abst. 9255).

61. NAKANO, J. Studies on alkali-methanol cooking. *Japan Tappi*, 33 (1):14-20, 1979.
62. NAKANO, J.; DAIMA, H.; HOSOYA, S.; ISHIZY, A. Studies on alkali-methanol cooking. In: SPCI INTERNATIONAL SYMP. WOOD & PULPING CHEM. Stockolm, Preprints, 1981, Anais ..., vol. 2, p. 72-77. (In: ABIPC, 52(5):532, 1981. Abst. 4879).
63. NGUYEN, X.N. *Acid catalyzed organosolv process for conversion of hardwood (Sweetgum: Liquidambar styraciflua L.) into chemical feedstocks. A system approach.* Raleigh, North Carolina State University, 1980. 222 p. (Tese Ph.D.).
64. ONOFRI, C. *Organosolv prehydrolysis of Eucalyptus viminalis wood.* North Carolina State University. 1981. 60 p. (Tese M.S.).
65. PASZNER, L. & CHANG, P.C. *COPE: catalysed organosolv pulp extraction - a versatile and economical process for small scale biomass conversion into pulp and chemical feedstocks.* Trabalho apresentado no 8th World Forestry Congress, Jakarta, Indonésia. 1978. 13 p.
66. PASZNER, L. & CHANG, P.C. Catalized organosolv pulping of softwoods. In: INT. SYMP. WOOD & PULPING CHEM., Japão, 1983. Anais ..., Suppl. p. 21-28. (In: ABIPC, 54(11):1291. 1984. Abst. 12168).
67. PASZNER, L. & BAHERA, N.C. Beating behaviour and sheet strength development of coniferous organosolv fibers. In: EUCEPA INTERNATIONAL CONFERENCE, 21^o, Torremolinos, 1984. Anais ..., Proceedings, Torremolinos, 1984. p. 82-7.
68. PULP & PAPER CANADA. Organosolv pulping processes - boom or boodoggle? *Pulp & Paper Canada*, 85(7):15-7, 1984.
69. PEARL, I.A. *The chemistry of lignin.* New York, Marcel Dekker, Inc. 1967. 339 p.
70. RIESENHUBER, J. *The MD organosolv pulping process.* Boon, MD Papier, 1983. 23 p. (Reportagem Técnica).
71. ROBERT, R.S.; MUZZI, J.D.; FAASS, G.S.; BONANNO, M.A. CAPS-continuous accelerated pulpins system. In: TAPPI NONWOVENS SYMPOSIUM. Myrtle Beach, SC. 1984. Anais ..., p. 111-3. (In: ABIPC, 55(5):575, 1984. Abst. 5443).
72. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes.* New York, Interscience, 1965. 1269 p.

73. SARKANEN, K.V. & LUDWIG, C.H. *Lignins-occurence, formation, structure and reactions*. New York, Interscience, 1971. 916 p.
74. SAUL, C.M. Chemical pulp: its status and future. *Appita*, 32(5): 345-50, 1979.
75. SOUZA, C.; MOREIRA, J.E.; SANTOS, G.G.; CLAUDIO-DA-SILVA JR, E.; DE VASCONCELOS DIAS, R.L. Uma análise do comportamento dos extra-
tivos de madeira no cozimento kraft. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3º, São Paulo, 1983. Anais ..., São Paulo, ABCP. 1983. p. 347-57.
76. STEWART, C.M. The non-resistant components of wood of *Eucalyptus regans* F. Muell. Part III. Methanol extractions at elevated temperatures. *Holzforschung*, 8(3):71-7, (s.d.).
77. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. *TAPPI Standard Methods*. (s.d.).
78. TEDER, A. & OLM, L. *Extended deslignification by combination of modified kraft pulping and oxygen bleaching*. (s.n.t.). 28 p.
79. VALLADARES, L.; ROLZ, C.; BERMUDEZ, M.E.; BATRES, F.R.; CUSTODIO, M.A. Pulping of sugarcane bagasse with a mixture of ethanol-water solution in presence of sodium hidroxide and anthraquinone. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, San Francisco, 1984. Anais ..., Proceedings, Atlanta, TAPPI, 1984, v. 1. p. 83-88.
80. WERTHEMANN, D.P. The influence of solubility on the efficacy of quinoid pulping additives. *Tappi*, 64(10):95-8, 1981.
81. WERTHEMANN, D.P. The xylophilicity/hydrophilicity balance of quinoid pulping additives. *Tappi*, 64(3):140-2, 1981.
82. WILDER, H.D. & DALESKI, E.J. Deslignification rate studies. Part II of a series on kraft pulping kinetics. *Tappi*, 48(5):293-7, 1967.
83. WORSTER, H.E. The present and future of alkaline pulping. *Pulp & Paper Canada*, 75(10):T345-50, 1974.

APÉNDICES

Apêndice "A" - Metodologia Utilizada na Determinação do Teor de Lignina Insolúvel da Madeira de Eucalipto.

Determinação do Teor de Lignina Insolúvel
da Madeira de Eucalipto

1. Pesar 300 mg a.s. de serragem de madeira (40 mesh) e transferir para tubo de ensaio de 20 ml.
2. Adicionar, por meio de pipeta, 3 ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10 a 15°C) e manter a mistura a 30°C \pm 0,2°C (banho-maria), durante uma hora, misturando frequentemente com bastonete de vidro.
3. Transferir, quantitativamente, a mistura para um frasco "tipo penicilina" de 100 ml, utilizando 84 ml de água destilada. Fechar o frasco hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio.
4. Colocar o frasco numa autoclave com água e aquecer a 118°C (27 psia), por 60 minutos.
5. Filtrar a mistura em cadinho de vidro sinterizado, tarado e previamente preparado com uma camada de amianto lavado com ácido.
6. Lavar a lignina residual com água destilada quente até eliminação do ácido.
7. Secar o cadinho, com a lignina insolúvel, em estufa a 105°C, até peso constante, e determinar o peso da lignina, utilizando a seguinte fórmula:

Teor de lignina, % = $\frac{A \times 100}{P}$, em que:

A = Peso do resíduo de lignina, em gramas

B = Peso da serragem a.s., em gramas.

OBS.: O filtrado foi recuperado para a determinação do teor de lignina solúvel.

Apêndice "B" - Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características das Polpas Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto

QUADRO 1B - Efeito da Relação Licor/Madeira e da Concentração Alcalina na Polpação Etanol/Sorção de Madeira de Eucalipto*

Relação licor/madeira	4/1	7/1	10/1	15/1	4/1	4/1	4/1	7/1	10/1	4/1	7/1	10/1
Concentração alcalina, g/l	20	20	20	20	33	33	33	33	33	50	50	50
Tempo à temperatura máxima, min	60	60	60	60	60	90	60	60	60	60	60	60
Rendimento total, %	67,2	52,9	50,6	47,8	53,2	52,0	47,8	45,6	47,8	47,0	41,1	37,7
	67,8	53,2	50,7	48,1	52,9	52,2	48,1	45,6	48,1	46,9	41,1	37,5
Rendimento depurado, %	58,2	51,5	50,2	47,6	52,0	51,4	47,5	45,3	47,5	46,9	41,0	37,6
	58,4	51,5	50,2	47,9	51,9	51,6	47,8	45,2	47,8	46,7	41,0	37,4
Teor de rejeitos, %	9,0	1,4	0,4	0,2	1,2	0,6	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1
	9,4	1,7	0,6	0,2	1,0	0,6	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1
Número kappa	102,7	34,3	24,9	20,4	35,2	31,5	18,5	16,5	18,5	18,8	13,4	12,4
	103,8	34,4	25,8	19,1	36,8	31,0	18,6	16,4	18,6	18,7	13,5	12,3
Viscosidade, cP	34,66	24,03	14,11	10,54	18,34	14,38	6,86	4,02	6,86	5,33	2,68	2,07
	35,06	23,86	13,54	10,17	17,88	14,54	6,94	4,22	6,94	5,34	2,63	2,00
Alcali ativo residual, g/l	1,00	5,40	8,72	11,90	3,69	3,35	13,20	17,80	13,20	11,06	23,80	30,00
	1,34	5,40	8,89	11,57	3,86	3,52	13,10	18,10	13,10	11,40	23,50	30,20
pH do licor negro	11,6	14,0	14,0	14,0	13,0	12,7	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0

* Temperatura máxima de cozimento = 170°C.

Teor de etanol = 50 v/v.

QUADRO 2B - Efeito do Teor de Etanol e da Temperatura na Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto*

	0		30		50		70		0		30		50		70	
Teor de etanol, % v/v	170	170	170	170	170	170	170	170	160	160	160	160	160	160	160	160
Temperatura máxima de cozimento, °C	60	60	60	60	60	60	60	60	90	90	90	90	90	150	150	90
Tempo de cozimento à temperatura, min	47,3	46,2	46,3	48,0	47,9	44,0	43,9	50,0	50,0	50,0	50,0	47,6	47,8	50,1	48,3	48,1
Rendimento total, %	47,8	46,3	46,1	47,8	47,6	42,3	42,4	49,6	49,7	49,8	47,5	47,7	47,8	50,0	48,5	48,2
Rendimento depurado, %	47,5	46,1	46,1	47,8	47,6	42,3	42,4	49,6	49,7	49,8	47,5	47,7	47,8	50,0	48,3	47,1
Teor de rejeitos, %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	1,6	1,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	1,0
	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	1,6	1,6	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	1,2
Número kappa	21,4	18,2	18,2	18,6	18,5	24,5	24,6	36,0	34,9	21,7	21,7	22,4	21,8	17,8	17,6	25,6
	22,7	18,2	18,2	18,5	18,5	24,6	24,6	34,9	34,9	22,4	22,4	22,4	21,8	17,6	17,6	25,9
Viscosidade, cP	17,22	13,43	13,20	6,86	6,94	2,68	2,69	44,80	45,41	30,70	30,70	31,42	11,87	7,58	7,58	5,11
	16,48	13,20	13,20	6,94	6,94	2,69	2,69	45,41	45,41	31,42	31,42	31,42	11,66	7,58	7,58	5,27
Solubilidade em NaOH 10%, %	5,27	5,68	5,59	8,01	7,69	20,18	20,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5,87	5,59	5,59	7,69	7,69	20,05	20,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solubilidade em NaOH 18%, %	4,25	4,36	4,28	4,98	4,89	7,44	7,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4,38	4,28	4,28	4,89	4,89	7,65	7,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Relação L/C, %	2,76	2,70	2,70	2,88	2,86	2,28	2,29	2,78	2,81	2,79	2,79	2,80	3,10	-	-	2,69
	2,78	2,70	2,70	2,86	2,86	2,29	2,29	2,81	2,81	2,80	2,80	2,80	3,07	-	-	2,67
Alcali ativo residual, g/l	16,60	15,84	15,84	13,20	13,10	8,38	8,38	17,94	17,77	16,93	16,93	16,77	14,08	13,75	13,75	10,73
	16,60	15,84	15,84	13,10	13,10	8,38	8,38	17,77	17,77	16,77	16,77	16,77	14,08	13,75	13,75	10,73
pH do licor negro	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0

* Concentração alcalina = 33 g/l.
Relação licor/madeira = 7/1.