

DANYELLA OLIVEIRA PERISSOTTO

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DE
POLPAS KRAFT CONVENCIONAIS E MCC DE EUCALIPTO.**

**Tese Apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da UFPR, sub-
área de Química Orgânica, como Pré-
requisito Parcial para a Obtenção do
Título de Doutor.**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

**CURITIBA
2005**

“.....Sou como o arco-íris e todas as faces são minhas.
Breve, ligeira, fugidas....mas minhas, definitivamente minhas.”

Danyella.

Ao meu pai, Mauro Perissotto pelo
carinho e apoio incondicional durante
todos os anos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Luiz Pereira Ramos, pela compreensão, incentivo e orientação.

Ao Professor Dr. Jorge Luiz Colodette (DEF – UFV), pelas análises de ácidos hexenurônicos e por valiosas discussões acerca dos resultados.

Ao Professor Dr. Fernando Wypych, pelas análises térmicas das ligninas.

Ao Professor Dr. Antônio Aprígio Curvelo (IQ-USP), pelo apoio no desenvolvimento de análises cromatográficas.

Ao Professor Dr. André Luiz Ferraz (FAENQUIL), pelas análises de DFRC das ligninas.

Aos Professores Drs. Evandro Afonso do Nascimento e Sérgio Antônio Lemos de Moraes, pelo incentivo dado em várias etapas do trabalho.

Ao Departamento de Química e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química.

Aos colegas de laboratório, pelo valioso auxílio prestado que, certamente, foi de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Pesquisador da Bahiasul Celulose, Elias Salvador, pelo apoio incondicional dado ao projeto e pela confiança depositada em nosso trabalho.

À Bahiasul Celulose, pelo fornecimento de matéria-prima e pela concessão de apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudos durante parte do desenvolvimento do projeto.

À FUNPAR, pela competente gestão do convênio celebrado entre o Departamento de Química da UFPR e a Bahiasul Celulose.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Figuras.....	v
Lista de Abreviaturas.....	viii
Resumo.....	viii
Abstract.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. A POSIÇÃO DO BRASIL NO MERCADO MUNDIAL DE PAPEL.....	01
1.2. COMPOSIÇÃO DA MADEIRA	02
1.2.1. <i>Celulose</i>	02
1.2.2. <i>Hemiceluloses</i>	07
1.2.3. <i>Lignina</i>	11
1.2.3.1. <i>Biossíntese da lignina</i>	16
1.2.4. <i>Métodos de Isolamento dos principais constituintes da madeira</i>	23
1.2.4.1. <i>Isolamento da celulose (SJÖNSTROM & ALÉN, 1999)</i>	23
1.2.4.2. <i>Isolamento das hemiceluloses</i>	24
1.2.4.3. <i>Isolamento da lignina</i>	25
1.2.4.3.1. <i>Isolamento da lignina a partir da madeira</i>	26
1.2.4.3.2. <i>Isolamento da lignina a partir de polpas</i>	27
1.2.5. <i>Constituintes minoritários</i>	28
1.2.5.1. <i>Terpenos e seus derivados</i>	29
1.2.5.2. <i>Graxas, ceras e seus componentes</i>	30
1.2.5.3. <i>Fenóis</i>	31
1.2.6. <i>Substâncias não extraíveis</i>	32
1.3. PRODUÇÃO DE PAPEL E CELULOSE BRANQUEADA.....	33
1.3.1. <i>Polpação</i>	34
1.3.1.1. <i>Polpação Kraft</i>	35
1.3.1.2. <i>Polpação Kraft Modificada (Processo MCC)</i>	39
2. OBJETIVO.....	42
3. METODOLOGIA.....	44

3.1. CONDIÇÃO DE OBTENÇÃO DAS POLPAS CELULÓSICAS.....	45
3.2. PREPARO DA MADEIRA LIVRE DE EXTRATIVOS	45
3.3. EXTRAÍVEIS.....	46
3.4. TEOR DE CINZAS.....	47
3.5. POLISSACARÍDEOS.....	48
3.5.1. <i>Obtenção da holocelulose</i>	48
3.5.2. <i>Obtenção da hemicelulose A, hemicelulose B e α-celulose</i>	48
3.6. LIGNINA DE KLASON.....	50
3.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA SOLÚVEL.....	51
3.8. DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	51
3.9. CARACTERIZAÇÃO DE CARBOIDRATOS POR CROMATOGRAFIA DE FASE GASOSA.....	53
3.10. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS HEXENURÔNICOS EM POLPAS CELULÓSICAS.....	53
3.11. DETERMINAÇÃO DO NÚMERO <i>KAPPA</i> DE POLPAS KRAFT.....	54
3.12. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA CELULOSE.....	56
3.13. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE POLPAS CELULÓSICAS.....	58
3.14. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE IVTF.....	59
3.15. ANÁLISE DOS EXTRATIVOS POR CROMATOGRAFIA DE FASE GASOSA COM DETECÇÃO DE MASSAS.....	59
3.16. ANÁLISE TÉRMICA DAS LIGNINAS.....	60
3.17. ANÁLISE DA LIGNINA POR DFRC.....	60
3.16. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR APARENTE DE LIGNINAS.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MADEIRA DOS CAVACOS INDUSTRIAIS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	63
4.1.1. <i>Extraíveis</i>	63
4.1.2. <i>Polissacarídeos</i>	71
4.1.3. <i>Ligninas</i>	71
4.2. ESTUDO COMPARATIVO DAS POLPAS k_c E k_m	75

4.2.1. <i>Extraíveis</i>	76
4.2.2. <i>Polissacarídeos</i>	86
4.2.3. <i>Grau de Polimerização e Viscosidade</i>	90
4.2.4. <i>Ligninas</i>	92
5. CONCLUSÃO.....	105
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1. VALORES PARA O FATOR DE CORREÇÃO $DE f$	56
TABELA 2. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS CAVACOS EM COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA	64
TABELA 3. COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR CG-EM NOS EXTRATOS EM DCM DOS CAVACOS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	70
TABELA 4. PRINCIPAIS ATRIBUIÇÕES PARA AS ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO DE LIGNINAS DE MADEIRAS DURAS.....	75
TABELA 5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS k_c E k_m	75
TABELA 6. COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR CG-EM NOS EXTRATOS EM DICLOROMETANO DAS POLPAS KRAFT	84
TABELA 7. COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO EXTRATO EM ETANOL- TOLUENO DA POLPA k_c POR CG-EM	84
TABELA 8. COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO EXTRATO EM ETANOL- TOLUENO DA POLPA k_m POR CG-EM	85
TABELA 9. COMPOSIÇÃO DOS CARBOIDRATOS PRESENTES NAS POLPAS k_c E k_m	87
TABELA 10. GP_M E GP_N DAS POLPAS k_c E k_m OBTIDAS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL E CALIBRAÇÃO UNIVERSAL.....	91
TABELA 11. RENDIMENTOS DOS MONÔMEROS PRINCIPAIS FORMADOS DURANTE A REAÇÃO DE DFRC	98
TABELA 12. MASSA MOLAR APARENTE (M_N E M_M) DAS LIGNINAS ISOLADAS A PARTIR DAS POLPAS k_c E k_m	102

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. PRINCIPAIS COMPONENTES DA MADEIRA.....	03
FIGURA 2. UNIDADE BÁSICA ESTRUTURAL DAS CADEIAS DE CELULOSE.....	04
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO DO MODELO ESTRUTURAL DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E DA MOLÉCULA DE CELOBIOSE. (MODIFICADO DE GARRET & GRISHAM, 1999).....	05
FIGURA 4. ESTRUTURA DE UMA GALACTOGLUCOMANANA.....	08
FIGURA 5. ESTRUTURA DE UMA ARABINOGLUCURONOXILANA.....	09
FIGURA 6. ESTRUTURA DOS ÁLCOOIS PRECURSORES DE LIGNINAS: (A) ÁLCOOL CONIFERÍLICO, (B) ÁLCOOL SINAPÍLICO E (C) ÁLCOOL p-CUMARÍLICO.....	13
FIGURA 7. SUBESTRUTURAS CONTENDO TIPOS DE LIGAÇÕES PREDOMINANTES EM LIGNINAS.....	14
FIGURA 8. FRAGMENTO DA ESTRUTURA PROPOSTA PARA A LIGNINA DO <i>E. GRANDIS</i> (MORAIS, 1992).....	15
FIGURA 9. ESTRUTURAS DOS ÁCIDOS 3,4-DIMETOXI-BENZÓICO (1), 3,4-DIMETOXI-1,5-BENZODIÓICO (2) E 5,5'-DIFENIL-3,4,4'-TRIMETOXI-1,1'-BENZODIÓICO (3).....	17
FIGURA 10. PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO PARCIAL DE DESIDROGENAÇÃO DO ÁLCOOL CONIFERÍLICO (ABREU, 1994).....	18
FIGURA 11. GRUPOS TERMINAIS DO TIPO ÁLCOOL CONIFERÍLICO (1) E CONIFERALDEÍDO (2). R = MACROMOLÉCULA DE LIGNINA.....	19
FIGURA 12. DESIDROGENAÇÃO DO ÁLCOOL CONIFERÍLICO E ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA RESULTANTES (ABREU, 1994).....	19
FIGURA 13. FORMAÇÃO DA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA POR REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO (ABREU, 1994).....	21
FIGURA 14. FORMAÇÃO DA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA A PARTIR DE REAÇÕES COM A HIDROXILA FENÓLICA DE UNIDADES DO TIPO GUAIACILGLICEROL- β -ARIL ÉTER (ABREU, 1994).....	22

FIGURA 15. MONOTERPENOS ENCONTRADOS EM ÓLEO VOLÁTIL DE CONÍFERAS: (1) LIMONENO, (2) α -PINENO E (3) β -PINENO.....	30
FIGURA 16. MATÉRIAS GRAXAS ENCONTRADAS EM DIFERENTES TIPOS DE MADEIRAS: (1) TRIGLICERÍDEOS, (2) MONOGLICERÍDEOS E (3) CERAS.....	31
FIGURA 17. EXEMPLO DE ALGUNS FENÓIS ENCONTRADOS EM CONÍFERAS: (1) VANILINA; (2) P-HIDROXIBENZALDEÍDO; (3) SIRINGALDEÍDO; (4) SECOISOLARICERESINOL; (5) 4-METOXI-ESTILBENO; (6) CRISINA; E (7) TAXIFOLINA.....	33
FIGURA 18. CLIVAGENS DAS LIGAÇÕES α -ARIL E β -ARIL ÉTER EM SUBESTRUTURAS FENÓLICAS DURANTE A POLPAÇÃO KRAFT.....	37
FIGURA 19. CLIVAGEM DA LIGAÇÃO β -ARIL ÉTER EM SUBESTRUTURA ETÉRIFICADA NA POSIÇÃO 4 DO ANEL AROMÁTICO DURANTE A POLPAÇÃO KRAFT.....	38
FIGURA 20. EXEMPLOS DE CROMÓFOROS QUE PODEM FORNECER À POLPA UMA COLORAÇÃO ESCURA.....	38
FIGURA 21. ETAPAS DE TRABALHO EMPREGADAS SOBRE A MADEIRA.....	44
FIGURA 22. ETAPAS DE TRABALHO EMPREGADAS SOBRE AS POLPAS CELULÓSICAS.....	44
FIGURA 23. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO 2-FURÓICO EM MEIO ÁCIDO, A PARTIR DO ÁCIDO HEXENURÔNICO (COSTA, 2000).....	54
FIGURA 24. REAÇÃO DE CARBAMILAÇÃO DA CELULOSE COM ISOCIANATO DE FENILA EM PIRIDINA.....	57
FIGURA 25. ESPECTROS DE IVTF DOS EXTRATOS OBTIDOS EM ÉTER DE PETRÓLEO A PARTIR DOS CAVACOS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	66
FIGURA 26. ESPECTROS DE IVTF DOS EXTRATOS OBTIDOS EM ETANOL-TOLUENO A PARTIR DOS CAVACOS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	68
FIGURA 27. ESPECTROS DE IVTF DOS EXTRATOS OBTIDOS EM DICLOROMETANO A PARTIR DOS CAVACOS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	68
FIGURA 28. CROMATOGRAMA DO EXTRATO EM DCM DOS CAVACOS INDUSTRIAIS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	70

FIGURA 29. ESPECTRO DE IVTF DA LMM DOS CAVACOS DE <i>Eucalyptus</i> spp.....	72
FIGURA 30. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_c EM ÉTER DE PETRÓLEO.....	77
FIGURA 31. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_m EM ÉTER DE PETRÓLEO.....	77
FIGURA 32. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_c EM DICLOROMETANO.....	79
FIGURA 33. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_m EM DICLOROMETANO.....	79
FIGURA 34. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_c EM ETANOL-TOLUENO.....	80
FIGURA 35. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_m EM ETANOL-TOLUENO.....	81
FIGURA 36. CROMATOGRAMA DOS EXTRATOS EM DICLOROMETANO DAS POLPAS KRAFT.....	83
FIGURA 37. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA O EXTRATO EM ETANOL-TOLUENO DE DA POLPA k_c	84
FIGURA 38. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA O EXTRATO EM ETANOL-TOLUENO DE DA POLPA k_m	85
FIGURA 39. GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DAS POLPAS k_m E k_c , DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO MATERIAL CARBAMILADO.....	92
FIGURA 40. ESPECTRO DE IVTF DAS LIGNINAS ISOLADAS DA POLPA k_c COM DIOXANO:HCl.....	95
FIGURA 41. ESPECTRO DE IVTF DAS LIGNINAS ISOLADAS DA POLPA k_m COM DIOXANO:HCl.....	95
FIGURA 42. ANÁLISE TÉRMICA (TG-DSC) DAS AMOSTRAS DE LIGNINA k_c E k_m OBTIDAS EM DIOXANO:HCl.....	98
FIGURA 43. CROMATOGRAMAS DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DFRC DAS AMOSTRAS DE LIGNINA (VER LEGENDA NA TABELA 10).....	100
FIGURA 44. DISTRIBUIÇÃO EM MASSAS MOLARES APARENTES DAS LIGNINAS k_c E k_m , OBTIDA A PARTIR DE ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

ABCP	- Associação Brasileira de Celulose e Papel
HexA	- Ácido hexenurônico
AnGlc	- Anidroglicose
CFG	- Cromatografia de Fase Gasosa
CG-EM	- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CLAE	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CPG	- Cromatografia por Permeação em Gel
Da	- Dalton
DCM	- Diclorometano
DFRC	- “Derivatization Followed by Reductive Cleavage”
ET	- Etanol/Tolueno
GP	- Grau de Polimerização
GP _M	- Média Ponderada do Grau de Polimerização
GP _N	- Média Numérica do Grau de Polimerização
IVTF	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
K _c	- Polpa Kraft Convencional
K _m	- Polpa Kraft Modificada
MCC	- Cozimento Contínuo Modificado
MM _M	- Média Ponderada da Massa Molar Aparente
MM _N	- Média Numérica da Massa Molar Aparente
TAPPI	- Associação Técnica das Indústrias de Polpa e Papel
THF	- Tetrahidrofurano

RESUMO

Atualmente, o processo kraft é responsável pela maior parte da polpa fabricada no mundo. Pode ser empregado para qualquer espécie de matéria-prima, embora seja mais utilizado para madeira de coníferas e folhosas. Nos últimos anos, várias modificações têm sido propostas para esse processo, com o objetivo de melhorar a sua eficiência. No entanto, poucos estudos foram até hoje realizados para verificar o impacto destas modificações sobre a composição química da polpa obtida. Baseando-se nestes fatos, o objetivo principal desse trabalho foi o de investigar os efeitos promovidos pela modificação do processo kraft sobre as propriedades químicas e físicas de polpas celulósicas de eucalipto. Para isso foram caracterizadas e comparadas duas polpas: uma oriunda do processo kraft convencional (k_c) e outra do processo MCC (k_m), além dos cavacos industriais que deram origem a essas polpas. As análises foram realizadas quantificando-se e caracterizando-se os extratos em solventes orgânicos, carboidratos e lignina.

A caracterização dos cavacos industriais de *Eucalyptus* spp. mostrou que esta matéria prima possui as características necessárias para a produção de celulose, principalmente em relação ao teor de extrativos, que foi cerca de 48% menor que o de *E. grandis*,

O estudo comparativo entre as polpas mostrou que não houve variações significativas quanto ao teor de carboidratos presente em cada uma delas, o que foi confirmado pelas análises por cromatografia de fase líquida e de fase gasosa. No entanto, o teor de HexA da polpa k_m foi 20% maior que o da polpa k_c , sugerindo que

as 4-*O*-metilglucuronoxilanas foram melhor preservadas no processo MCC. A caracterização dos compostos extraíveis em solventes orgânicos evidenciou a presença de grupos funcionais que caracterizam substâncias como ésteres graxos, compostos terpênicos e álcoois polihidroxilados que ainda permaneceram nas polpas após o processo de polpação. Embora a viscosidade da polpa k_M tenha sido 35% superior à da polpa k_C , as medidas de GPM e GPN não apresentaram diferenças significativas. No entanto, o perfil de eluição cromatográfico da polpa k_M mostrou-se deslocado para a região de maiores massas molares, o que justificou a maior viscosidade. As ligninas residuais obtidas das polpas k_C e k_M mostraram-se bastante diferentes. Aparentemente, a lignina da polpa k_C foi menos degradada do que aquela obtida a partir da polpa k_M , ainda que esta tenha se mostrado mais recalcitrante, como confirmaram as análises térmicas e de distribuição de suas respectivas massas molares aparentes. Esses resultados comprovam que o processo MCC é mais seletivo que o processo kraft convencional porque preserva mais as hemiceluloses, fornecer uma polpa com maior viscosidade e degrada a lignina mais efetivamente.

1-INTRODUÇÃO

1.1- A posição do Brasil no mercado mundial de celulose e papel

A indústria de celulose e papel é a mais pujante dentre todas aquelas dedicadas à química da madeira (SJÖSTROM, 1992). O mercado mundial de papel cresce incessantemente, movimentando por volta de 100 bilhões de dólares anualmente e com perspectivas de duplicação até o ano de 2005, segundo estimativas (O PAPEL, 1997). Felizmente, o Brasil conta com condições privilegiadas neste setor por possuir grandes extensões de terra e tecnologias avançadas, tanto no cultivo da madeira quanto no processamento dos cavacos, desde o corte até a etapa final de produção do papel.

Uma visão privilegiada sobre a grandeza do setor brasileiro de celulose e papel e de suas perspectivas de expansão pode ser obtida a partir de dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2003). Em 2003, a produção de polpas celulósicas totalizou 9 milhões de toneladas, enquanto que o volume das diferentes classes de papéis alcançou cerca de 7,9 milhões de toneladas. Neste mesmo período, enquanto as exportações somaram US\$ 3,1 bilhões, com superávit comercial de US\$ 2,5 bilhões, a força de trabalho direto atingiu aproximadamente 100 mil pessoas, que representou ao setor algo como US\$ 1,7 bilhão em salários.

Os principais mercados externos para a celulose brasileira são a Europa, destino de 44% das exportações do setor, seguido pela Ásia, com 28%, e pela América do Norte, com 27%. Nas exportações de papel, os principais mercados são a América Latina, com 43%, seguida da Europa, com 21%, e da América do Norte, com 18%.

Exportando para mais de 100 países, o Brasil reafirma sua vocação como produtor de celulose e papel de qualidade *world class*. Com 90% da capacidade instalada do setor em uso, o abastecimento do mercado interno permanece garantido mesmo em função das expectativas de incremento do consumo para 2004 (BRACELPA, 2003).

Prevendo um cenário favorável para o futuro, principalmente no que diz respeito às expectativas de crescimento do mercado interno, o setor estará trabalhando para a efetivação de seu Programa de Investimento para o período 2003-2012, no valor de US\$ 14,4 bilhões, com um intuito de ampliar sua capacidade produtiva, aumentar exportações e, sobretudo, criar novas oportunidades de geração de renda e trabalho.

1.2-Composição da madeira

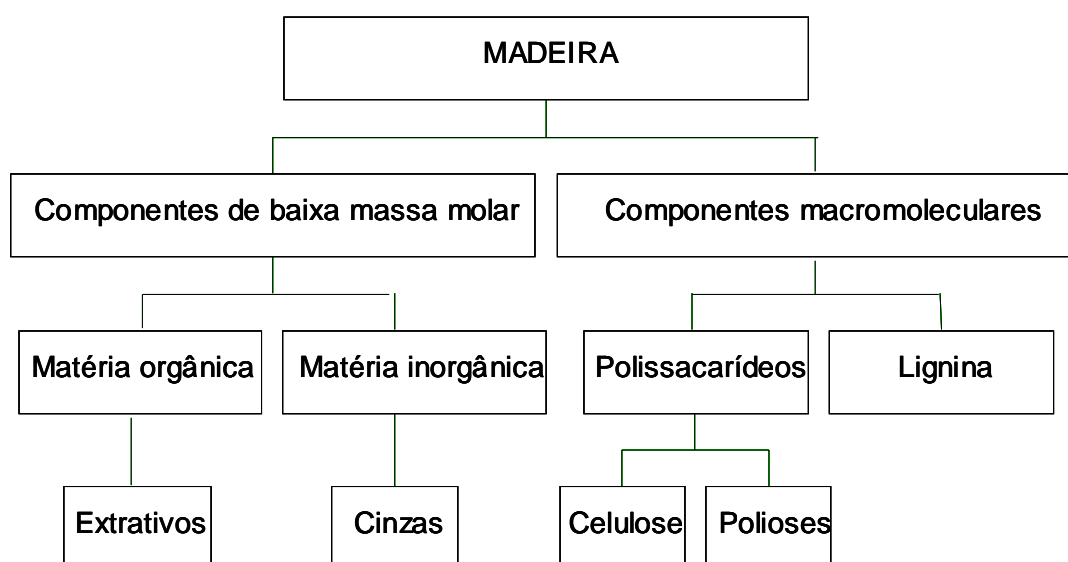
Toda madeira nativa é composta em sua maioria por componentes macromoleculares, onde as interações entre lignina, celulose e polioses (hemiceluloses) determinam a ultraestrutura da parede celular. Na Figura 1, encontram-se representados esquematicamente os principais componentes da madeira.

1.2.1-Celulose

A celulose compõe a maior parte dos tecidos vegetais, perfazendo aproximadamente a metade dos componentes da madeira, tanto em gimnospermas (coníferas) ou madeiras moles quanto em angiospermas (folhosas) ou madeiras duras. Trata-se de um homopolissacarídeo composto exclusivamente por unidades de D-

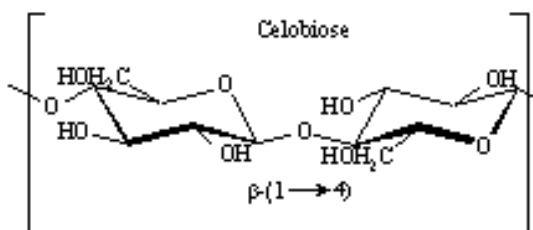
glucopiranosose (ou D-glucose) ligadas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), cuja estrutura supramolecular tende à linearidade através da orientação equatorial assumida pelas hidroxilas anoméricas (Figura 2). No entanto, a análise conformacional da celulose indicou que a celobiose (4-O- β -D-glucopiranosil- β -D-glucopiranosose), e não a D-glucose, representa a sua unidade estrutural básica (ATALLA *et al.*, 1984; FENGEL & WEGNER, 1989). Tal fato se justifica pela torção de 180° que é observada no eixo da ligação glicosídica, a cada segunda unidade glucopiranosídica disposta ao longo da cadeia. Este parâmetro conformacional é a base da associação molecular observada entre cadeias adjacentes do homopolímero, pois favorece a formação de um agregado fortemente estabilizado por ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares.

FIGURA 1. PRINCIPAIS COMPONENTES DA MADEIRA



Na cadeia da celulose, cada unidade D-glucopiranosídica contém três hidroxilas, duas secundárias (em C-2 e C-3) e uma primária (em C-6). As hidroxilas das extremidades da cadeia apresentam propriedades químicas distintas, sendo uma redutora (terminal redutor) outra não redutora (terminal não redutor). Por outro lado, a acidez e a tendência à dissociação das hidroxilas seguem a ordem C-6 < C-3 < C-2 de substituição no anel, enquanto que as suas respectivas reatividades variam de outra forma (C-6 >> C-2 > C-3) devido, principalmente, aos efeitos estéricos que dificultam o acesso às hidroxilas secundárias de C-2 e C-3 (SJÖSTRÖM, 1993).

FIGURA 2. UNIDADE BÁSICA ESTRUTURAL DAS CADEIAS DE CELULOSE

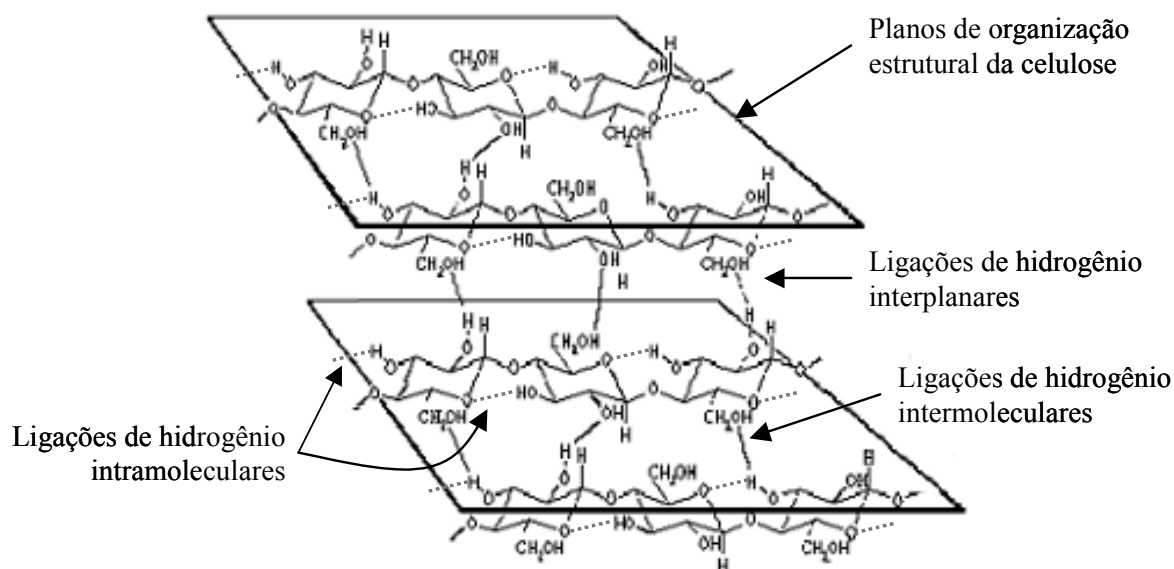


A celulose consiste de uma mistura de β -D-glucanas cujas cadeias apresentam diferentes comprimentos. Portanto, quando se fala de grau de polimerização (GP) ou massa molar para uma certa amostra, refere-se na verdade a um valor médio. Valores médios encontrados para o GP da celulose estão na faixa de 1000 a 15000 unidades de anidroglicose (massa molar de 162 a 2430 kDa). A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do GP, têm influência marcante sobre o resultado experimental. Por outro lado, as propriedades físicas e/ou mecânicas do material celulósico, quer como fibra, quer como filme ou qualquer outra forma,

dependem não apenas da massa molar média, mas, também, da natureza da distribuição encontrada entre os valores assumidos por este parâmetro estrutural.

De um modo geral, a estrutura de celulose pode ser definida em três níveis organizacionais (Figura 3) (ATALLA, 1993). O primeiro nível corresponde à estrutura primária da celulose, que é definida pelas ligações β -(1-4)-glicosídicas entre unidades de anidroglicose (AnGlc). O segundo nível é caracterizado pelas ligações de hidrogênio intramoleculares que conferem linearidade ao homopolímero, envolvendo principalmente o oxigênio hemiacetalico e a hidroxila ligada ao carbono C-3 da unidade D-glucopiranosídica vicinal. Finalmente, o terceiro nível define o grau de associação molecular entre várias cadeias lineares da celulose, envolvendo, desta feita, ligações de hidrogênio intermoleculares, de natureza intraplano ou interplano, mantidas pela interação polar entre o oxigênio hemiacetalico e as hidroxilas ligadas aos carbonos C-3 e C-6 de unidades adjacentes.

FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO DO MODELO ESTRUTURAL DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E DA MOLÉCULA DE CELOBIOSE. (MODIFICADO DE GARRET & GRISHAM, 1999)



Regiões de maior organização supramolecular da celulose são denominadas regiões cristalinas e a extensão destas depende de fatores como o grau de polimerização e a orientação espacial assumida pelas cadeias que compõem o agregado. No entanto, a manutenção desta organização supramolecular é finita e, a partir de um certo limite, as cadeias de celulose passam a assumir uma disposição aleatória ou randômica, que ocorre tanto na superfície de estruturas cristalinas quanto nas regiões que as interligam. Fatores externos como a exposição a altas temperaturas e/ou reagentes de natureza hidrolítica ou oxidativa podem causar a perda irreversível da cristalinidade da celulose, em um processo denominado de amorfogênese (FENGEL & WEGNER, 1989). Este fenômeno é observado em todos os processos que envolvem ações mecânicas, térmicas ou químicas sobre fibras celulósicas de ocorrência natural, como é o caso dos processos de polpação de madeira para a produção de papel e celulose.

O menor elemento cristalino da fibra celulósica é considerado por muitos como a fibrila elementar, que é formada por um agregado de cerca de quarenta cadeias de celulose dispostas lateralmente (FENGEL e WEGENER, 1989). A associação de várias fibrilas elementares forma os chamados cristalitos, em que regiões altamente ordenadas (cristalinas) alternam-se com regiões menos ordenadas (amorfas). Os cristalitos, por sua vez, formam as microfibrilas de celulose através da interveniência de hemiceluloses e protolignina (vide 1.2.2 e 1.2.3, respectivamente). Dada essa estrutura macromolecular complexa e fortemente associada, materiais celulósicos geralmente possuem alta resistência à tensão e são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos (NEVELL e ZERONIAN, 1985; FENGEL e WEGENER, 1989). Por outro

lado, a proporção entre regiões ordenadas e desordenadas varia consideravelmente em decorrência da origem da amostra. Assim, a celulose do algodão é muito mais cristalina do que as celulosas isoladas da madeira, que possuem índice de cristalinidade cerca de 30 a 60% inferiores às celulosas de ocorrência natural (SJÖSTRÖM, 1993).

As hidroxilas na celulose reagem do mesmo modo que substâncias simples de constituição química similar. Estes grupamentos podem ser, portanto, rapidamente oxidados, esterificados e/ou convertidos em éteres. Outro fator a ser considerado nas reações da celulose refere-se à maior acessibilidade que hidroxilas e ligações glicosídicas externas apresentam em relação às hidroxilas e ligações glicosídicas internas, tanto em processos químicos (hidrólises ácida ou alcalina) quanto em processos biológicos (biodegradação ou hidrólise enzimática) (FENGEL e WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993).

1.2.2-Hemicelulosas

As hemicelulosas são heteropolissacarídeos que contêm pelo menos dois tipos de monossacarídeos em sua estrutura primária, que podem corresponder a diferentes tipos de hexoses (glucose, manose e galactose), pentoses (xilose e arabinose) e, em alguns casos, ácidos urônicos. Estes heteropolissacarídeos estão associados com a celulose na parede celular e são constituídos por cadeias poliméricas menores que as da celulose, embora exerçam função estrutural análoga. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas

hemiceluloses variam grandemente com a espécie e, provavelmente, de árvore para árvore e de tecido para tecido em um mesmo espécime. Por outro lado, madeiras duras normalmente apresentam um teor de hemiceluloses superior ao observado em madeiras moles (FENGEL, 1984).

Hemiceluloses isoladas da madeira correspondem a misturas complexas de polissacarídeos unidos por diferentes tipos de ligações, formando estruturas ramificadas e amorfas. Os polissacarídeos mais importantes são as glucuronoxilanas, as galactoglucomananas (Figura 4), as arabinoglucuronoxilanas (Figura 5), as glucomananas e as arabinogalactanas. Assim, deve-se ressaltar que o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo, cada componente, propriedades específicas e peculiares.

FIGURA 4. ESTRUTURA DE UMA GALACTOGLUCOMANANA

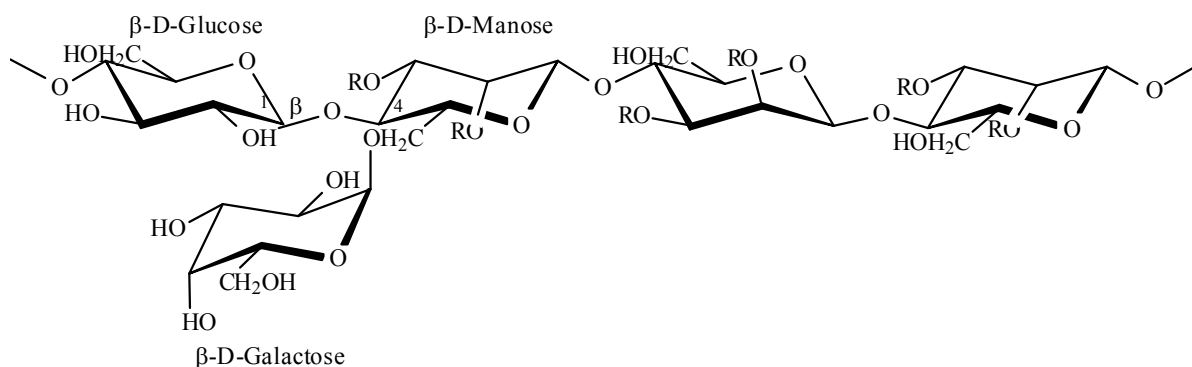
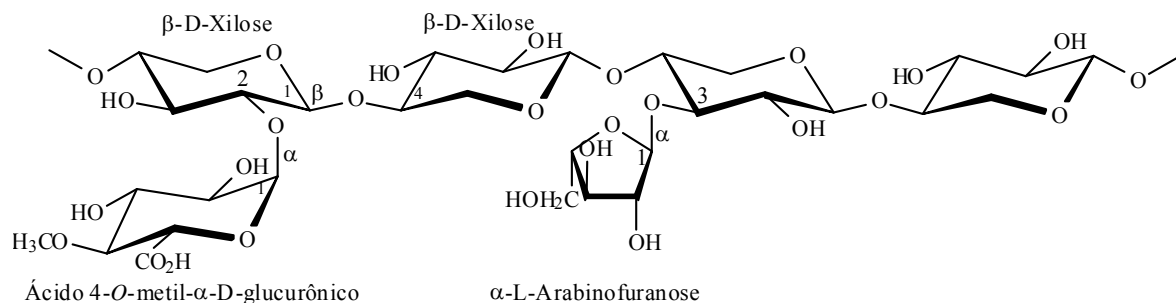


FIGURA 5. ESTRUTURA DE UMA ARABINOGLUCURONOXILANA

Assim como a celulose, as hemiceluloses formam compostos de adição e substituição com seus grupos hidroxilas, podendo sofrer reações de oxidação e degradação. No entanto, apesar de sofrerem reações semelhantes, há diferenças importantes entre as suas respectivas reatividades. Estas diferenças englobam aspectos estruturais tanto físicos quanto químicos, que podem ser caracterizados como diferenças na acessibilidade de suas estruturas supramoleculares, na labilidade das diferentes ligações glicosídicas envolvidas e na ocorrência de substituintes e/ou ramificações ao longo da cadeia (D'ALMEIDA, 1988).

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são majoritariamente amorfas. Logo, a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose que, como descrito anteriormente, possui regiões de alta organização estrutural e baixa acessibilidade molecular. No entanto, as hemiceluloses podem perder alguns substituintes de sua cadeia e sofrer cristalização induzida, com formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas de cadeias adjacentes (DENCE & REEVE, 1996). A formação deste retículo cristalino diminui a

acessibilidade do produto, tornando mais difícil o acesso de agentes químicos e/ou biológicos.

Certas diferenças químicas existentes entre a celulose e as hemiceluloses também afetam as suas reatividades específicas. Por exemplo, a ocorrência de grupamentos acetílicos nos carbonos C-2 e C-3 de unidades xilopiranosídicas e a presença de resíduos de arabinose no terminal não redutor de cadeias laterais de xilanas aumentam sua resistência à degradação em meio alcalino à quente, enquanto que unidades de ácido glucurônico facilitam a degradação nesse meio (ALMEIDA,2003). Por outro lado, algumas glucomanas são bastante resistentes a álcali quente, provavelmente devido à ausência de substituintes no carbono C-2 das unidades D-manopiranosídicas de sua cadeia principal (BROWNING, 1967). Estas diferenças de reatividade são importantes porque nelas se apóiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar as propriedades da celulose e, portanto, do papel, assim como os princípios de manufatura de pastas para dissolução, onde é desejada uma remoção seletiva das hemiceluloses (BROWNING, 1967).

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas. Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa molar e sua configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses absorvem água facilmente. Este fato contribui para: o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento da flexibilidade das fibras; a redução do tempo e da energia requeridos no refino de pastas celulósicas; e o aumento na intensidade de ligações interfibrilares (DENCE & REEVE, 1996).

1.2.3 Lignina

A palavra lignina vem do latim “lignum”, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais de tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos lignificados contra o ataque de microorganismos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquenes, não são lignificados (CARIOCA, 1984; MESQUITA, 1990).

A literatura, durante os últimos cento e cinquenta anos, tem demonstrado interesse científico sobre a lignina. Neste longo tempo de estudo, foi possível concluir que a lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e complexa, que constitui parte das paredes celulares e da lamela média dos vegetais.

Anselme Payen foi o primeiro a reconhecer a natureza complexa da madeira (PAYEN, 1821, citado por SJÖSTRÖM, 1993). Através de tratamentos da madeira com ácido nítrico, foi o primeiro a identificar a existência de duas substâncias diferentes: a primeira, um resíduo fibroso e que possuía a mesma composição do amido, o qual denominou de "celulose", e a segunda, um material rico em carbono, a que se referiu como “material incrustante”, que supostamente intermeava a celulose na madeira. O termo “lignina” foi somente introduzido por Schulze (1865). Mais tarde, Erdmann (1868) observou que catecol e ácido protocatequínico eram formados na fusão alcalina da madeira e concluiu que o constituinte não celulósico era de natureza aromática. Em 1890, Benedikt e Bamberger demonstraram que grupos

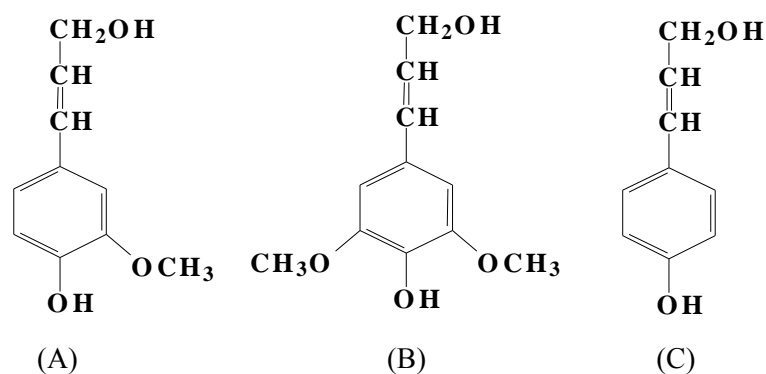
metoxílicos estavam presentes nos tecidos da madeira, mas, eram ausentes em amostras de celulose pura.

O desenvolvimento de alguns processos de polpação, especialmente o processo sulfito, despertou um grande interesse sobre as reações envolvendo a lignina e, em conexão com seus estudos sobre a composição de ligninas sulfonadas, Klason (1897) introduziu a idéia de que a lignina estava quimicamente relacionada ao álcool coniferílico. Sua hipótese foi baseada no fato de que o aquecimento do álcool coniferílico com soluções de bissulfito acidificado produzia o ácido sulfônico correspondente, que Klason acreditava ser similar à estrutura das ligninas sulfonadas.

O estudo químico de ligninas evoluiu a partir da análise dos produtos de suas reações de hidrólise, oxidação com nitrobenzeno (FREUDENBERG, 1968; ADLER, 1977) e etanólise (CRAMER, 1939), que permitiram concluir que as ligninas são formadas a partir de unidades básicas arilpropanóides (FREUDENBERG, 1968) (Figura 6). Através da análise dos produtos dessas reações, foi possível elucidar os principais tipos de subestruturas das ligninas e constatar que estas realmente variam em concentração de espécie para espécie e, até mesmo, dentro da mesma espécie, dependendo da natureza e de seu modo de obtenção (ADLER, 1977).

As ligninas podem ser classificadas segundo sua origem (nativa ou industrial), tipo de procedimento utilizado para extraí-la (seja diretamente do vegetal, por reação química ou por extração com solventes após moagem) e, finalmente, pelo tipo de planta industrial que a produz como rejeito (como as indústrias de celulose e de produção de furfural a partir de madeira ou de cana-de-açúcar) (CASEY, 1982).

FIGURA 6. ESTRUTURA DOS ÁLCOOIS PRECURSORES DE LIGNINAS: (A) ÁLCOOL CONIFERÍLICO, (B) ÁLCOOL SINAPÍLICO E (C) ÁLCOOL *p*-CUMARÍLICO

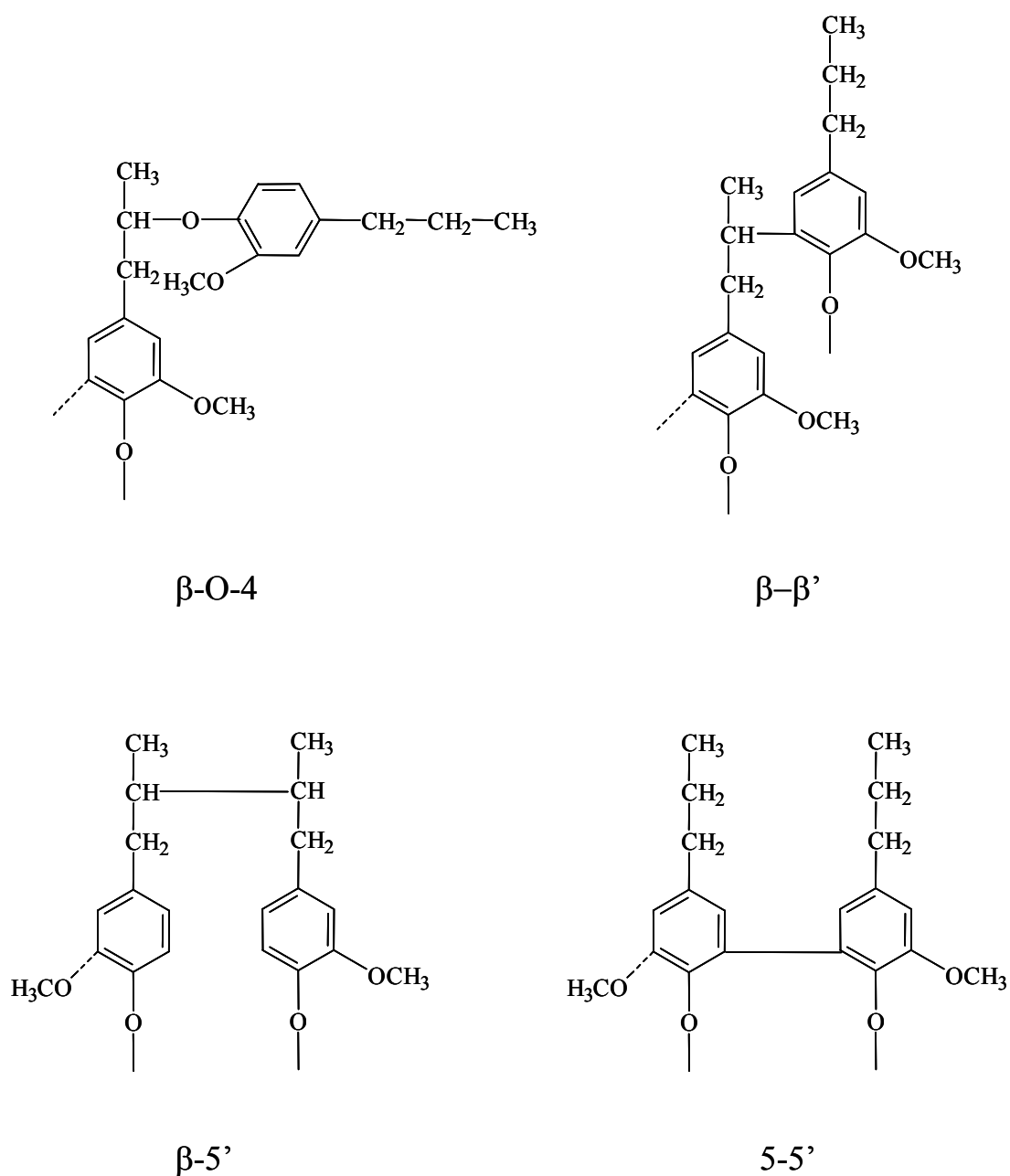


A lignina é um dos três constituintes principais da madeira. É um polímero natural proveniente da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumarílico (Figura 6). Sendo assim, define-se a lignina como um polímero constituído de unidades arilpropanóides, do tipo C₆C₃ ou, simplesmente, C₉, denominadas de guaiacilpropano, siringilpropano e *p*-hidroxifenilpropano, respectivamente.

Diferentemente da celulose e de outros polímeros naturais, as ligninas apresentam uma estrutura macromolecular em que as unidades monoméricas não se repetem de forma regular e encontram-se entrelaçadas por diferentes tipos de ligações (FREUDENBERG, 1968), tais como ligações carbono-carbono entre as cadeias alifáticas C₃ (β - β' , α - α' , α - β'), entre as cadeias alifáticas e os anéis aromáticos (β -5', β -1', α -1', β -6') e entre carbonos aromáticos (5-5'), além de ligações etéreas envolvendo cadeias alifáticas e anéis aromáticos (β -O-4', α -O-4', α - γ') (Figura 7).

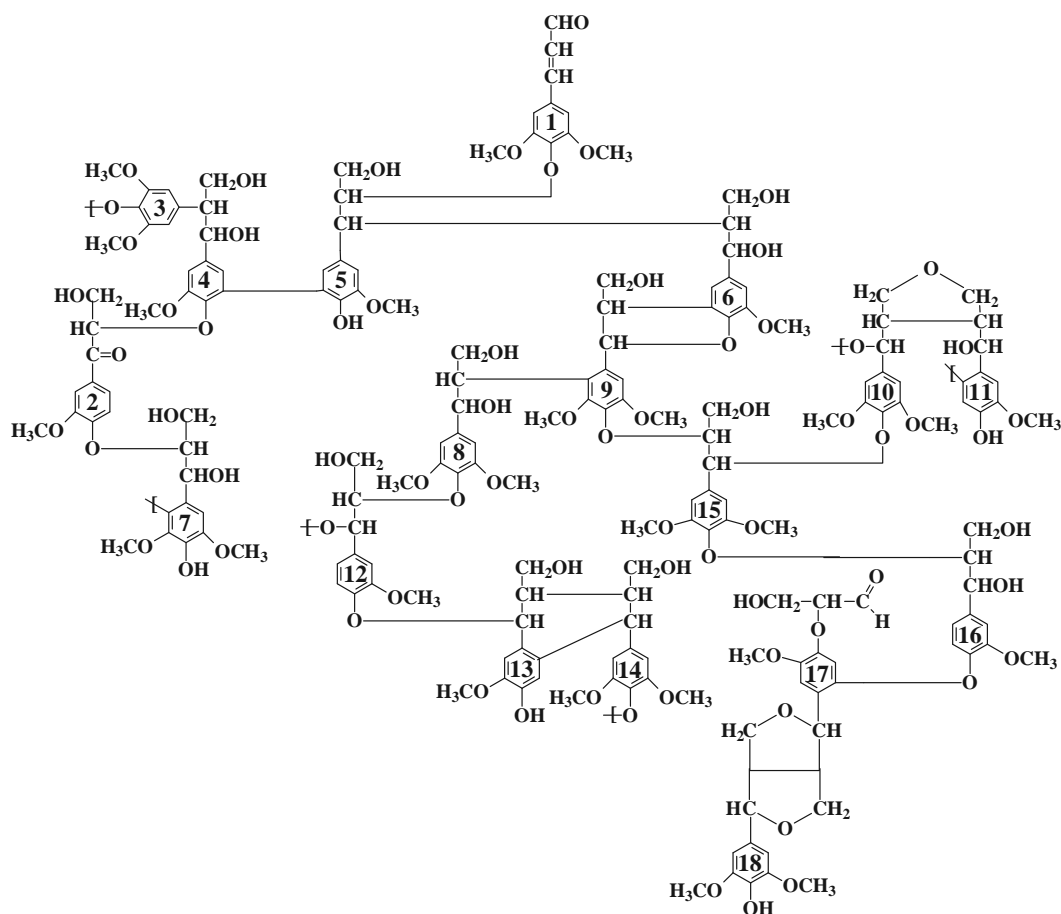
Em 1974, Nimz propôs um arranjo para a lignina de faia (NIMZ, 1974) (*Fagus silvatica*), que é um tipo de madeira dura. Em 1992, Morais propôs um fragmento representativo da lignina do *Eucalyptus grandis* (MORAIS, 1993), o qual está mostrado na Figura 8.

FIGURA 7. SUBESTRUTURAS CONTENDO TIPOS DE LIGAÇÕES PREDOMINANTES EM LIGNINAS



Apesar de todos os estudos realizados até hoje sobre a lignina, muitos pontos relativos à sua estrutura ainda não se encontram esclarecidos, mesmo considerando-se a grande contribuição trazida pela aplicação de técnicas modernas de análise instrumental. Ela difere nitidamente dos polissacarídeos por ser um composto aromático, amorfo e isotrópico, que está presente em maior concentração nos espaços intercelulares, também chamados de lamela média (SJÖSTRÖM, 1993; FREUDENBERG, 1968).

FIGURA 8. FRAGMENTO DA ESTRUTURA PROPOSTA PARA A LIGNINA DO *E. grandis* (MORAIS, 1992)



1.2.3.1- Biossíntese de lignina

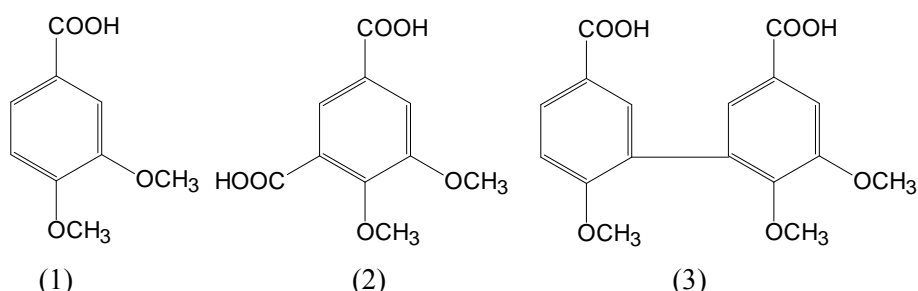
O desenvolvimento da química de ligninas foi iniciado por Erdtman, em 1933, que estudava a dimerização oxidativa de fenóis, especialmente do ponto de vista da biogênese de alguns produtos naturais. Era conhecido, a partir de trabalhos anteriores, que oxidantes como cloreto de ferro III poderia remover um átomo de hidrogênio de um fenol, produzindo então um radical livre que se estabiliza pelo acoplamento com outro radical, gerando um éter difenílico ou bifenílico. Erdtman esperava que um fenol, contendo uma dupla ligação conjugada nas posições *orto* ou *para*, poderia ser capaz de reagir através do átomo de carbono β .

No final dos anos 30, a oxidação de álcoois coniferílicos na presença de cloreto de ferro III foi investigada por Freudenberg (ADLER, 1977). Nesses experimentos, foi obtido um produto amorfo cujo tratamento com álcali quente, seguido por metilação e oxidação na presença de permanganato, dava como produtos os ácidos 3,4-dimetoxi-benzóico e 3,4-dimetoxi-1,5-benzodióico (Figura 9). Como os mesmos ácidos puderam ser obtidos através da oxidação do desidrodiisoeugenol e da lignina, foi sugerido que lignina fosse formada pela desidrogenação do álcool coniferílico e compostos relacionados, em acordo com a hipótese de Erdtman.

Em 1936, Freudenberg já havia aquecido lignina de *Picea abies* com solução aquosa de hidróxido de potássio (70%), promovendo clivagens hidrolíticas das ligações etéreas e em seqüência protegendo, por metilação, os grupos fenólicos liberados. A oxidação com permanganato do produto metilado, em pH entre 6 e 7, originou como produto o ácido 3,4-dimetoxi-benzóico, em um rendimento de 8% com

relação à lignina, e, em menores quantidades, os ácidos 3,4-dimetoxi-1,5-benzodióico e 5,5'-difeníl-3,4,4'-trimetoxi-1,1'-benzodióico (Figura 9). A formação do ácido 3,4-dimetoxi-1,5-benzodióico dava grande suporte à possibilidade da ocorrência de estruturas condensadas do tipo γ -5' e β -5' na lignina. Comparativamente, o alto rendimento na formação do ácido 3,4-dimetoxi-benzóico indicava que ligações etéreas não cíclicas entre uma hidroxila presente na cadeia lateral e um grupo fenólico adjacente eram também de grande ocorrência.

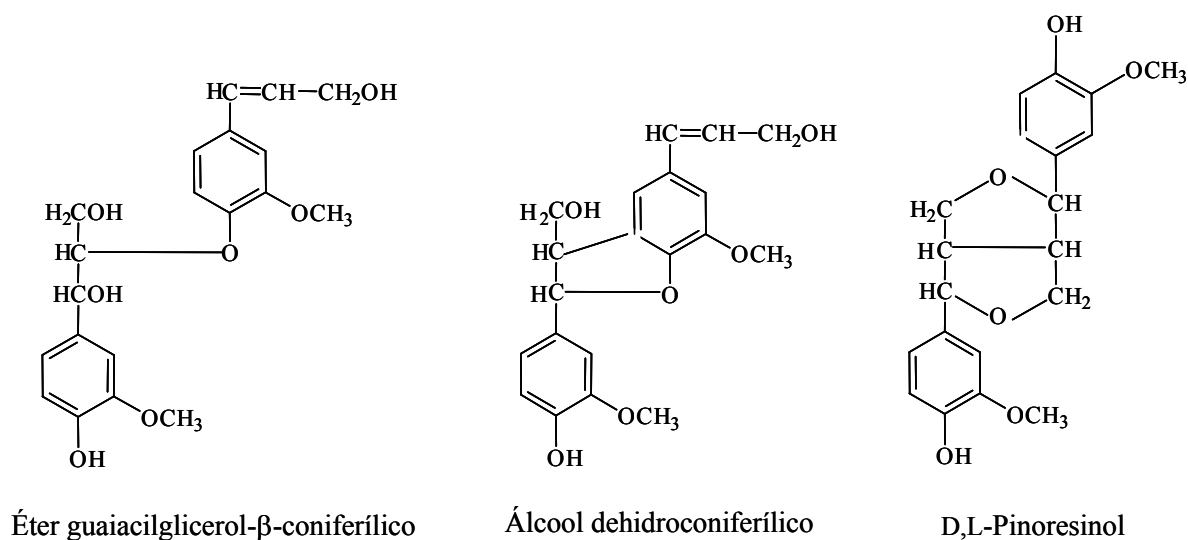
FIGURA 9. ESTRUTURAS DOS ÁCIDOS 3,4-DIMETOXI-BENZÓICO (1), 3,4-DIMETOXI-1,5-BENZODIÓICO (2) E 5,5'-DIFENIL-3,4,4'-TRIMETOXI-1,1'-BENZODIÓICO (3)



Adler (1977) demonstrou que a desidrogenação do álcool coniferílico, na presença de oxidases e/ou peroxidases de origem fúngica, resultava em um polímero de propriedades similares com a lignina de Björkman (lignina obtida por extração seqüencial com benzeno e acetona-água, 9:1 (v/v), seguida de precipitação com ácido acético-água, 9:1 (v/v)) (MORAIS, 1992) de *Picea abies*. Se a reação era interrompida antes que o polímero começasse a precipitar, uma mistura de produtos diméricos, triméricos e oligoméricos era obtida. Cerca de 30 compostos foram isolados e a Figura

10 apresenta os principais produtos caracterizados nesses estudos. Muitos dos dilignóis e oligolignóis que puderam ser isolados do sistema de desidrogenação continham cadeias laterais insaturadas. Foi então sugerido que a formação da lignina envolvia reações de desidrogenação destes dilignóis, seguidas pelo acoplamento dos radicais que se formavam, dando origem a ligações etéreas difenílicas ou alquil-arílicas. Porém, se as ligninas fossem formadas de acordo com este princípio, era de se esperar que ela contivesse um maior número de cadeias laterais insaturadas. Entretanto, foi demonstrado que a soma das unidades terminais do tipo álcool coniferílico e coniferaldeído na lignina de Björkman de *Picea abies* era limitada (Figura 11).

FIGURA 10. PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO PARCIAL DE DESIDROGENAÇÃO DO ÁLCOOL CONIFERÍLICO (ABREU, 1994)



O número limitado de grupos terminais insaturados é de grande importância para o entendimento dos princípios que prevalecem na formação de ligninas por polimerização desidrogenativa, quer do álcool coniferílico, quer dos álcoois

cinamílicos mostrados na Figura 6. A desidrogenação química ou enzimática do precursor resulta na formação de radicais fenóxi estabilizados por ressonância, como mostrado na Figura 12. Assim, a formação dos dilignóis mostrados na Figura 10 depende de reações de acoplamento entre quaisquer duas das posições do elétron desemparelhado, dadas pelas estruturas de ressonância 'a', 'c', 'd' e 'e'. Produtos originários da estrutura de ressonância 'b' jamais foram encontrados em estudos de investigação estrutural de ligninas (ABREU, 1994).

FIGURA 11. GRUPOS TERMINAIS DO TIPO ÁLCOOL CONIFERÍLICO (1) E CONIFERALDEÍDO (2). R = MACROMOLÉCULA DE LIGNINA

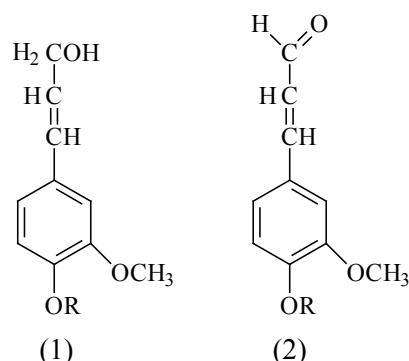
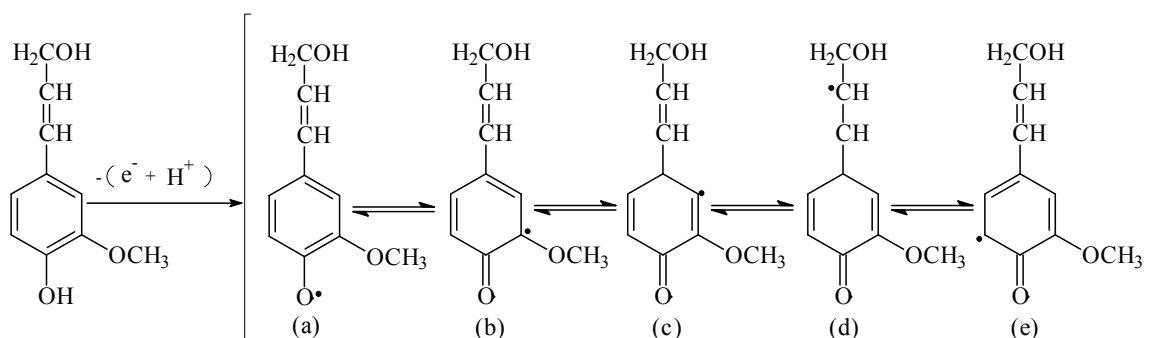


FIGURA 12. DESIDROGENAÇÃO DO ÁLCOOL CONIFERÍLICO E ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA RESULTANTES (ABREU, 1994)



Durante o processo de lignificação, o monômero (álcool coniferílico) se mantém a uma concentração estacionária e relativamente baixa. Portanto, a dimerização dos radicais com o monômero será menos favorecida do que seus acoplamentos com radicais fenóxi, formados pela desidrogenação de hidroxilas fenólicas presentes em dímeros (dilignóis) ou oligômeros de maior estabilidade química.

O processo é ilustrado pelo exemplo da Figura 13, em que um radical de álcool coniferílico, em sua forma de ressonância 'd', é ligado por um acoplamento β -O-4 a um radical do tipo 'a'. Esse acoplamento leva à formação de intermediários quinonametídeo (1), que são muito instáveis e reagem, por exemplo, com uma molécula de água para dar origem a uma estrutura guaiacilglicerol- β -aril éter (2). No entanto, ao invés da água, a hidroxila fenólica pode reagir com outras hidroxilas fenólicas, gerando estruturas do tipo guaiacilglicerol- α,β -diaril éter que caracterizam o aumento da massa molar da lignina. Grupos α -aril éter, como indicado nesta reação, foram identificados por FREUDENBERG & NIMZ (1966) em oligolignóis formados pela desidrogenação *in vitro* do álcool coniferílico, como o tetralignol descrito na Figura 10.

No segundo exemplo (Figura 14), um grupo fenólico terminal do tipo guaiacilglicerol- β -aril éter (1) é desidrogenado e, ao radical que se forma (2), na estrutura de ressonância (3), é adicionado um radical proveniente do álcool coniferílico. O produto (4), de acoplamento β -5, sofre um fechamento intramolecular

de anel na sua forma tautomérica (5), com a formação de um sistema fenilcumarânico (6).

FIGURA 13. FORMAÇÃO DA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA POR REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO (ABREU, 1994)

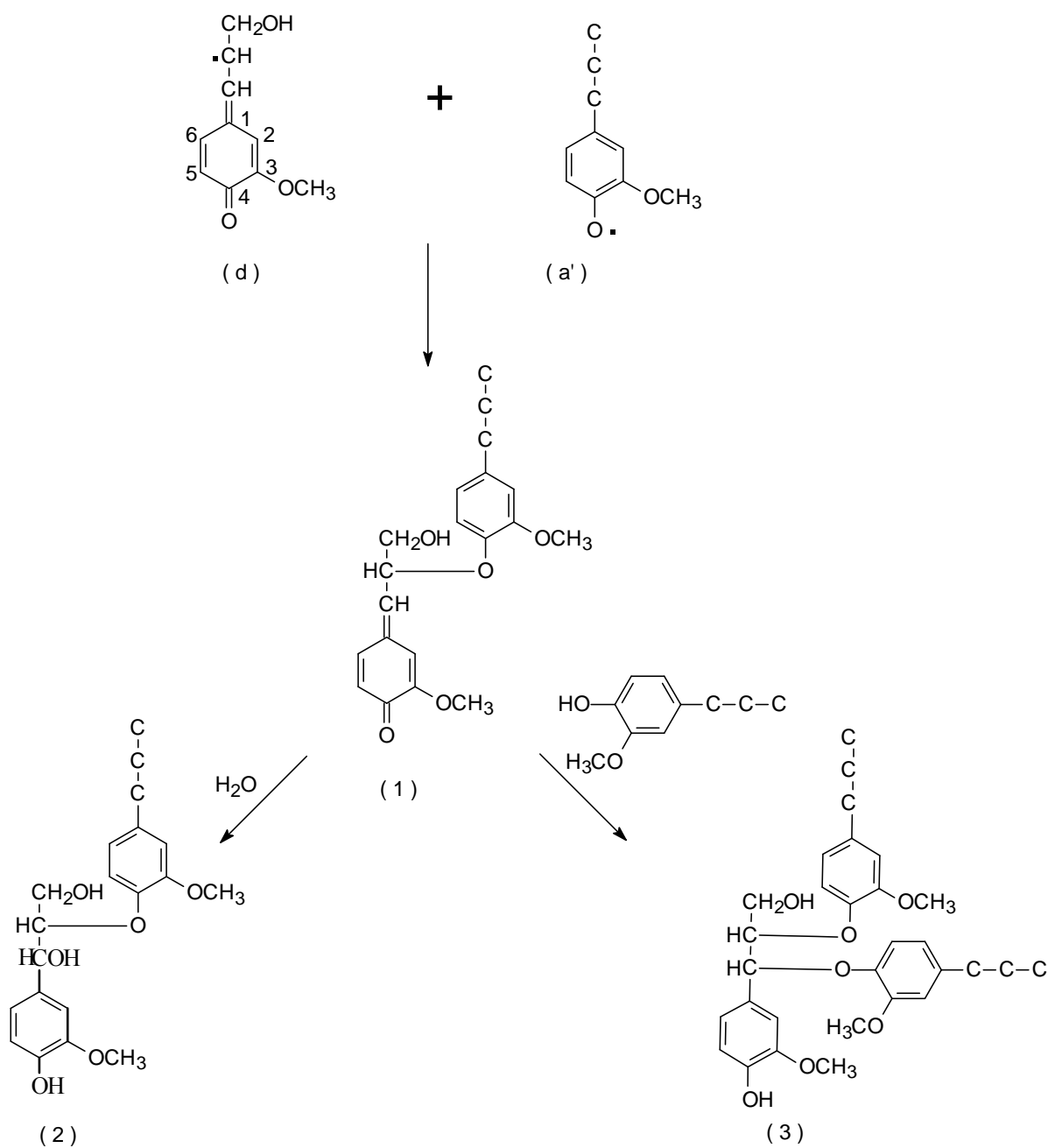
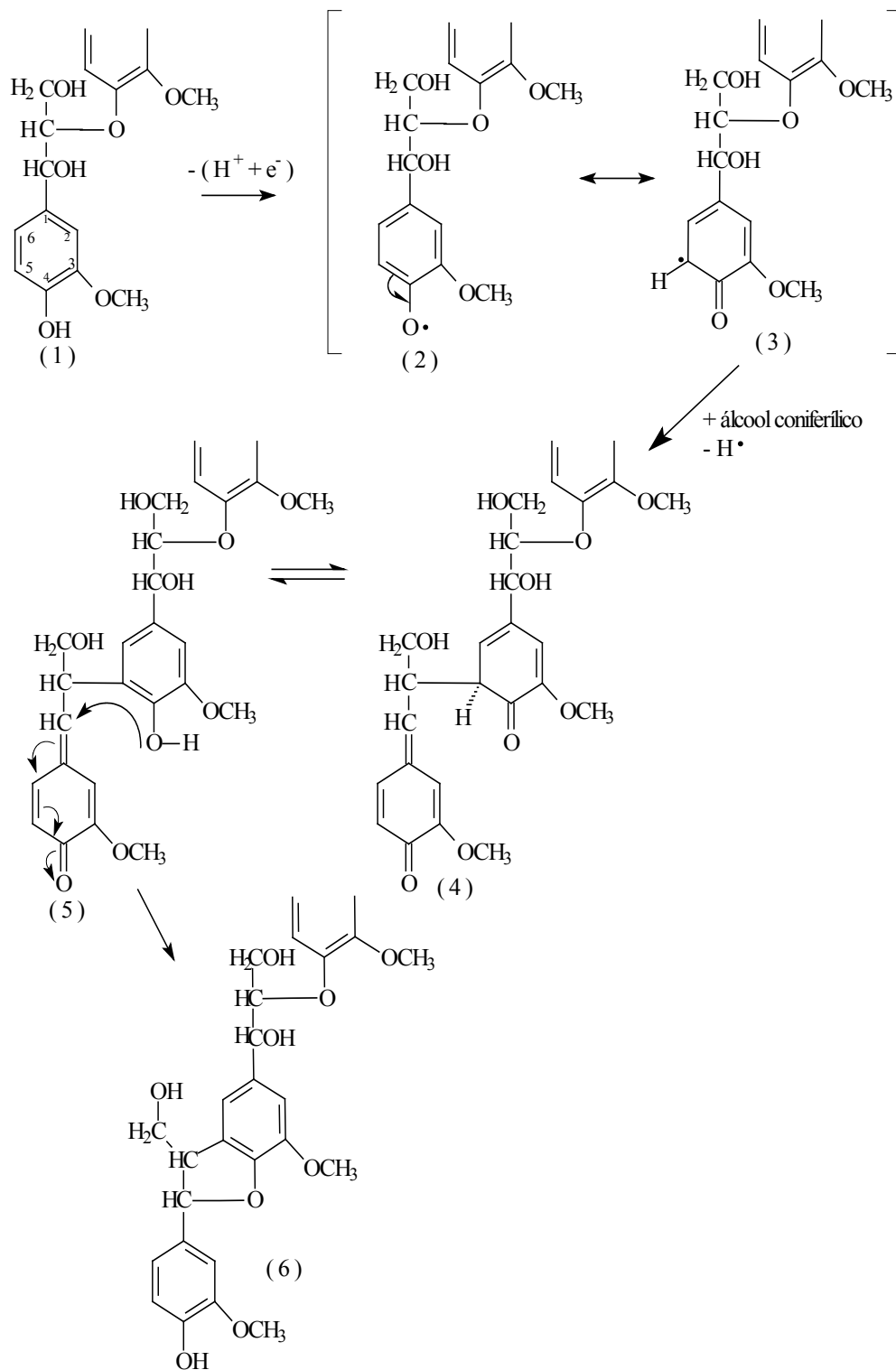


FIGURA 14. FORMAÇÃO DA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA A PARTIR DE REAÇÕES COM A HIDROXILA FENÓLICA DE UNIDADES DO TIPO GUAIACILGLICEROL- β -ARIL ÉTER (ABREU, 1994)



Adições desidrogenativas contínuas, como as descritas nas Figuras 13 e 14, iriam resultar em fragmentos de lignina com seqüências tipicamente lineares. No entanto, outros tipos de acoplamento radicalar, como os do tipo β -1, 5,5 e 4-O-5, geram estruturas difenílicas e ligações éter diarílicas que causam o aparecimento de ramificações na macromolécula.

1.2.4 Métodos de isolamento dos principais constituintes da madeira

1.2.4.1 Isolamento da celulose (SJÖSTRÖM & ALÉN, 1999)

A celulose mais pura que existe no reino vegetal é a do algodão, cuja pureza é de cerca de 99,8%. Ela pode ser isolada pelo tratamento do algodão delipidificado seguido da extração com NaOH 1% na ausência de oxigênio. No entanto, a celulose da madeira não pode ser isolada com esse grau de pureza por estar fortemente associada com outros componentes de natureza não celulósica (hemiceluloses e lignina). Por exemplo, a alfa-celulose, preparada a partir de madeiras de fibra longa, normalmente contém de 10 a 15% de mananas e 2 a 5% de xilanas.

Os métodos de laboratório para isolamento da celulose são bastante variados, mas, normalmente, envolvem os seguintes passos: (a) redução da madeira a pequenas partículas; (b) extração das partículas de madeira com solventes orgânicos e água para remover resinas e outros extrativos; (c) deslignificação suave da madeira com clorito acidificado ou cloração seguida de extração com monoetanolamina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) ou oxidação com ácido peracético ($\text{H}_3\text{CCOOOOH}$); e (d) extração das

hemiceluloses com álcali. Como resultado deste procedimento, obtém-se uma celulose parcialmente degradada e ainda contaminada com lignina e hemiceluloses resistentes ao tratamento alcalino.

Um método de isolamento mais suave consiste na nitrção direta da madeira seguida de extração por solventes orgânicos. O produto desse isolamento também pode apresentar contaminação parcial com hemiceluloses (BROWNING, 1963).

1.2.4.2 Isolamento das hemiceluloses

As hemiceluloses são isoladas da madeira ou da polpa por tratamentos alcalinos. Excepcionalmente, arabinogalactanas que podem ser removidas facilmente por extração aquosa e, nestes casos, parte das hemiceluloses pode aparecer na análise somativa da madeira como extrativos (BROWNING, 1967).

No caso de madeira de folhosas, é possível remover grande parte das hemiceluloses sem qualquer deslignificação prévia, enquanto que, no caso das coníferas, é necessária a deslignificação para que as hemiceluloses sejam isoladas mais eficientemente.

A deslignificação oxidativa da madeira conduz à holocelulose, que corresponde à porção polissacarídica da parede celular. Por outro lado, extração alcalina da holocelulose remove a maior parte das hemiceluloses. As xilanas são facilmente removíveis por álcali fraco (aproximadamente 1%, m/v), enquanto as glucomanas precisam de soluções alcalinas mais fortes (maiores que 5%, m/v) (SJÖSTROM, 1993). Alguns componentes, principalmente parte das glucomanas, são extraíveis

somente quando se adiciona borato ao álcali (efeito de solvatação), visto que isso favorece a formação de um complexo facilmente removível por acidificação. Entretanto, os métodos de obtenção de hemicelulose por extração alcalina produzem alterações tanto qualitativas quanto quantitativas em sua estrutura.

O isolamento de hemiceluloses que contenham grupamentos acetílicos pode ser realizado com sucesso pelo inchamento e extração da holocelulose com sulfóxido de dimetila. Nos extratos, as hemiceluloses podem ser isoladas por neutralização e precipitação com álcool. Para purificação posterior, usam-se técnicas de fracionamento e os monossacarídeos obtidos por hidrólise ácida podem ser determinados por cromatografia de fase líquida ou gasosa (SJÖSTROM, 1993).

1.2.4.3 Isolamento de Ligninas

Estudos de avaliação estrutural da lignina são normalmente realizados sobre amostras de parede celular livres de extrativos, cuja remoção pode ser obtida por extração prévia com solventes orgânicos. Esta medida é importante para minimizar a possível interferência de componentes fenólicos de baixa massa molar sobre os métodos de investigação estrutural da lignina (MORAIS *et al.*, 1991). O isolamento da lignina propriamente dita, tão livre de contaminantes quanto possível, deve ser procedido sob condições suficientemente suaves para evitar eventuais modificações em sua estrutura (SARKANEN & LUDWIG, 1971). A fração de lignina solúvel mais freqüentemente utilizada para estudos analíticos é preparada a partir da extração exaustiva de amostras moídas (BJÖRKMAN 1954, apud LAPIERRE 1993;

SARKANEN & LUDWIG, 1971). Morais *et al.* (1993), Sarkanen (1971) e Browning (1967), além de outros autores demonstraram que a lignina isolada de madeira moída com solventes orgânicos é a ideal para estudos de caracterização, pois sofre poucas modificações durante o processo de isolamento.

1.2.4.3.1 Isolamento de lignina a partir da madeira

Um bom método para isolar lignina deve envolver o preparo de amostras livres de extrativos. O isolamento deve ainda ser o mais brando possível, para evitar alterações muito drásticas sobre a natureza química da lignina. Os procedimentos experimentais mais conhecidos são aqueles realizados por extração; nesse caso, a lignina é obtida pela extração com solventes orgânicos quimicamente inertes, sempre a partir da madeira finamente moída para aumentar a eficiência do processo.

Os principais tipos de lignina obtidos por extração são as ligninas nativa ou de Brauns (LN ou LB) e as ligninas de madeira moída (LMM) (SARKANEN, 1974 e BROWNING, 1967). Brauns foi o primeiro a isolar diretamente da madeira uma fração purificada de lignina e demonstrar que esta era essencialmente pura (MORAIS, 1992). No seu procedimento original, a madeira finamente triturada foi extraída inicialmente com éter, seguindo-se uma extração com água fria e, finalmente, com etanol 95%. Deste último extrato, a lignina pode ser precipitada pela adição de água. A purificação final consistiu na dissolução do precipitado em dioxano e reprecipitação por éter etílico. O rendimento desta lignina é muito baixo, representando de 2 a 4% da lignina total presente na madeira.

A lignina de madeira moída (LMM) é uma das mais estudadas na análise da estrutura da lignina (SARKANEN, 1971; BROWNING, 1967). Isto porque, nesta forma, a lignina não sofre grandes transformações químicas e representa a composição média da lignina da madeira. Para obtê-la, a madeira livre de extrativos é finamente triturada em um moinho de bolas por dois a três dias, obtendo-se um pó finamente dividido. Em seguida, procede-se à extração deste pó com mistura dioxano-água (9:1, v/v) ou acetona-água (9:1, v/v), que resulta em solução contendo a LMM. Após remoção do solvente, o extrato é purificado pela solubilização em hidróxido de sódio 0,1 mol/L e precipitação por adição de ácido clorídrico 0,3 mol/L. Por este método, é possível extrair até 50% da lignina total da madeira (SARKANEN, 1971; FENGEL, 1983).

1.2.4.3.2 Isolamento de lignina a partir de polpas

O isolamento de ligninas a partir de polpas químicas é difícil, pois além de estar presente em pequenas quantidades, é provável que esteja quimicamente ligada ou fortemente associada aos carboidratos. Dois procedimentos têm sido usados para o isolamento deste tipo de lignina: o tratamento com enzimas celulolíticas e o procedimento de acidólise. No primeiro caso, a amostra de polpa é tratada repetidamente com uma mistura enzimática que irá dissolver todos os polissacarídeos presentes na amostra (CHANG *et al*, 1992). O resíduo obtido é basicamente composto por lignina, embora apresente contaminações com carboidratos e proteínas. As proteínas podem ser removidas por tratamento enzimático (proteases) seguido de

diálise, sendo que o produto final geralmente apresenta cerca de 0,6% de nitrogênio. Já o carboidrato residual, encontrado em níveis de 3 a 7% da massa de lignina, é praticamente impossível de ser removido devido ao fato de estar parcialmente ligado à lignina por ligações covalentes.

O segundo método para o isolamento de lignina a partir de polpas químicas envolve um pré-tratamento para a remoção dos extrativos, seguido por acidólise em dioxano/água sob refluxo (GELLERSTED *et al*, 1994). Este procedimento libera uma lignina livre de carboidratos e apresenta, sob condições experimentais favoráveis, um bom rendimento de recuperação do material polimérico.

As ligninas obtidas por acidólise em dioxano/água podem sofrer mudanças em sua estrutura pela clivagem de ligações α - e β -aryl-eter e por reações de condensação. Em polpas kraft, a lignina residual praticamente não contém estruturas do tipo β -aryl-eter e o número de grupamentos alcoólicos é pequeno. De qualquer forma, embora pequenas alterações estruturais possam ocorrer durante o processo de isolamento, a lignina isolada por esta metodologia é considerada como representativa da lignina residual presente em polpas celulósicas.

1.2.5 Constituintes Minoritários

Os componentes minoritários da madeira incluem uma variedade de compostos orgânicos, sendo que nenhuma espécie vegetal os contém em sua totalidade. A presença relativa destes é governada por uma série de fatores, entre os quais merecem maior destaque os de natureza genética e climática (D'ALMEIDA, 1988).

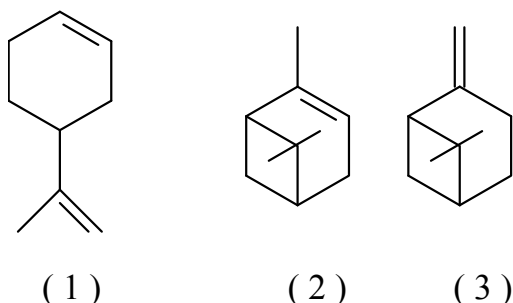
Os constituintes menores não residem na parede celular da planta e dividem-se, basicamente, em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis em água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados por arraste de vapor. A segunda classe engloba materiais que não são comumente extraíveis com os agentes mencionados, como, por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécicas. Esses constituintes minoritários são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (D'ALMEIDA, 1988).

É comum a denominação de resina para uma determinada classe de extrativos. Este termo, no entanto, caracteriza mais a condição física do que designa compostos químicos. Chama-se de resina uma série de compostos diferentes que inibem a cristalização. Deste modo, os seguintes compostos podem ser encontrados como componentes de resinas: terpenos, lignanas, estilbenos, flavonóides e outros aromáticos. Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteróides e hidrocarbonetos de elevada massa molar.

1.2.5.1 Terpenos e seus derivados

Os terpenos podem ser considerados múltiplos de unidades do isopreno (2-metil-butadieno). De acordo com o número destas unidades, podem ser subdivididos em várias classes como: monoterpenos (2 unidades); sesquiterpenos (3 unidades); diterpenos (4 unidades); sesterpenos (5 unidades); e triterpenos (6 unidades).

FIGURA 15. MONOTERPENOS ENCONTRADOS EM ÓLEO VOLÁTIL DE CONÍFERAS: (1) LIMONENO, (2) α -PINENO E (3) β -PINENO.

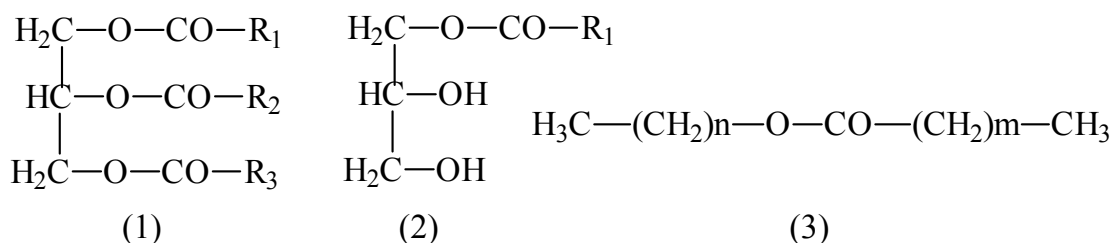


Os extrativos de coníferas contêm, geralmente, todas as classes de terpenos, exceto os sesterpenos, que são raros (D'ALMEIDA, 1988). Como exemplo, a terebintina, óleo volátil das coníferas, consiste principalmente de monoterpênos, sendo os mais importantes o α -pineno, o β -pineno e o limoneno (Figura 15).

1.2.5.2 Graxas, ceras e seus componentes

Graxas são definidas como ésteres de ácidos graxos com glicerol (ésteres glicerídicos), enquanto que ceras são ésteres de ácidos graxos com álcoois de alta massa molecular. Graxas e ceras são extraíveis da madeira com solventes orgânicos (éter de petróleo, acetona, éter etílico etc.), sendo que nas substâncias extraíveis de folhosas ainda se podem encontrar aminoácidos, carboidratos e alcalóides (D'ALMEIDA, 1988).

FIGURA 16. MATÉRIAS GRAXAS ENCONTRADAS EM DIFERENTES TIPOS DE MADEIRAS: (1) TRIGLICERÍDEOS, (2) MONOGLICERÍDEOS E (3) CERAS



1.2.5.3 Fenóis

Nos extrativos de coníferas também se encontram vários compostos fenólicos, dos quais alguns são resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina. Alguns desses compostos são apresentados na Figura 17 e dividem-se em: (a) fenóis simples, como a vanilina [1], p-hidroxibenzaldeído [2] e coniferaldeído [3]; (b) lignanas, que são estruturas formadas por acoplamento oxidativo de duas unidades fenilpropanóides [4]; (c) estilbenos, são derivados do 1,2-difeniletileno, possuindo ligação dupla conjugada no sistema [5]; (d) flavonóides, que são derivados da flavona (2-fenil-benzopirona) com esqueleto carbônico do tipo $\text{C}_6\text{C}_3\text{C}_6$ [6 e 7]; e (e) taninos, que correspondem a compostos fenólicos que vão desde fenóis simples até sistemas de flavonóides condensados.

1.2.6 Substâncias não extraíveis

Substâncias não extraíveis são, na sua grande maioria, formadas por compostos inorgânicos e estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%. São constituídos, principalmente, por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio e de magnésio, além de um grande número de outros elementos em quantidades muito pequenas (traços) (D'ALMEIDA, 1988).

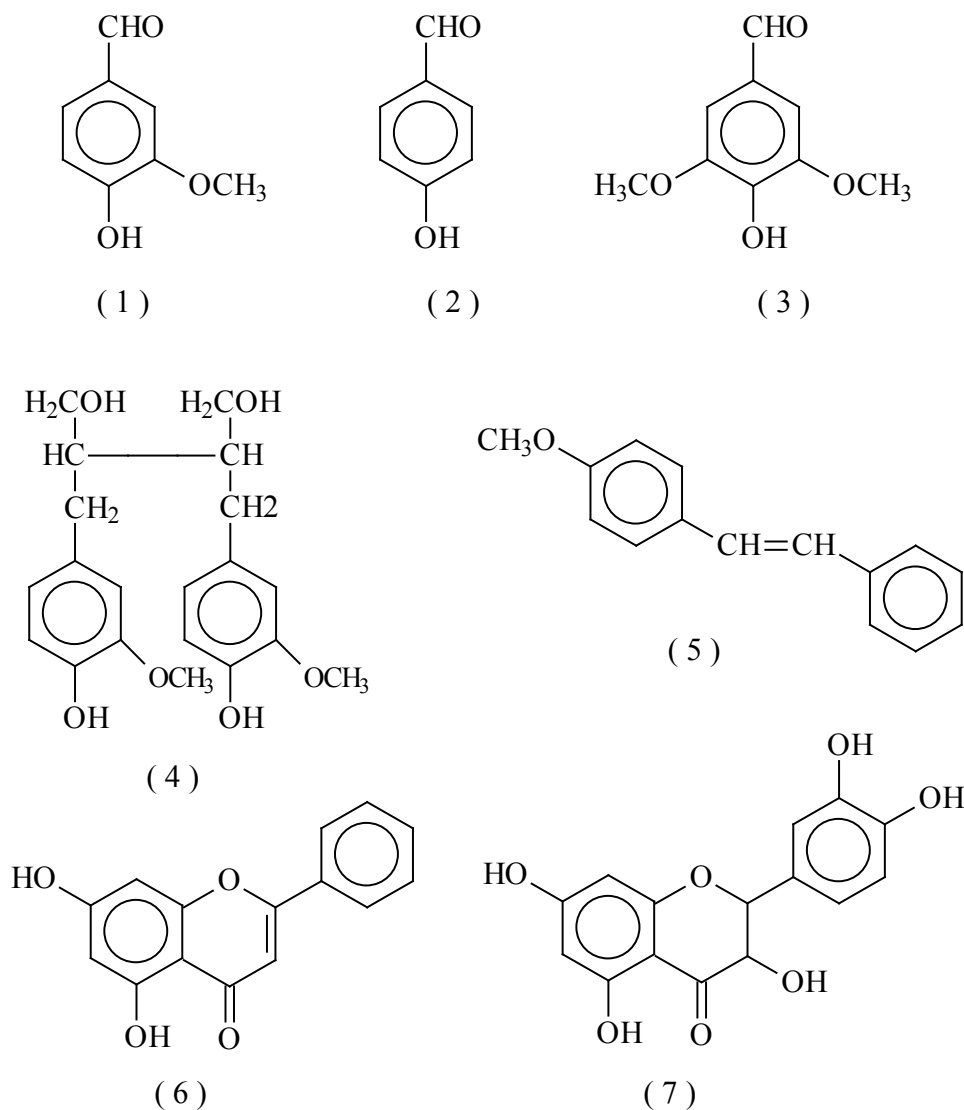
A maioria dos compostos inorgânicos está combinada com substâncias orgânicas e possui funções fisiológicas, exercendo, assim, papel importante no metabolismo da planta. Além dos minerais, se encaixam nesta série as pectinas que são, essencialmente, polímeros de ácido galacturônico não extraíveis em solventes orgânicos neutros.

1.3 Produção de Papel e Celulose Branqueada

O papel é hoje um dos mais importantes artigos na sociedade mundial. Ele é imprescindível para a produção de jornais, livros e revistas e para a fabricação de embalagens, artigos higiênicos, dentre outros. A principal matéria-prima para a produção de papel é a madeira, sendo que, no Brasil, a madeira mais empregada é a de *Eucalyptus* spp.. Para a sua produção estão envolvidos vários processos químicos e físicos, que objetivam isolar as fibras de celulose e, assim, com os tratamentos adequados, chegar aos diversos tipos de papel. Como a madeira é um material de

natureza química bastante complexa, o processo empregado, genericamente descrito como polpação, precisa ser desenvolvido em diversas etapas.

FIGURA 17. EXEMPLO DE ALGUNS FENÓIS ENCONTRADOS EM CONÍFERAS: (1) VANILINA; (2) P-HIDROXIBENZALDEÍDO; (3) SIRINGALDEÍDO; (4) SECOISOLARICERESINOL; (5) 4-METOXI-ESTILBENO; (6) CRISINA; E (7) TAXIFOLINA



1.3.1 Polpação

O objetivo principal da polpação é o de liberar as fibras de celulose, o que pode ser realizado por processos químicos, mecânicos ou por uma combinação desses. Para a produção da polpa celulósica a partir da madeira, dois processos básicos são empregados: o mecânico e o químico.

Na polpação mecânica ocorre a perda da resistência da polpa, resultando em um papel de baixa qualidade. Além disso, os custos deste processo são relativamente elevados (DENCE e REEVE, 1996).

Processos químicos de polpação são aqueles que removem grande parte da lignina através de reações químicas, levando à despolimerização desta macromolécula e liberação das fibras de celulose (D'ALMEIDA, 1988). Os fragmentos menores podem, então, ser solubilizados no licor de cozimento. O processo deve evitar ao máximo o ataque aos polissacarídeos para não ocorrer a despolimerização da celulose e/ou hemicelulose, que acarretaria danos nas propriedades físico-mecânicas da polpa e, por conseguinte, na produção de um papel de baixa qualidade (GOMIDE, 1979). Os processos químicos industriais mais importantes são os processos kraft e sulfito, e, em escala de laboratório, tem-se estudado muito o processo organossolve (TERRONES, 1993) como um método alternativo para o futuro.

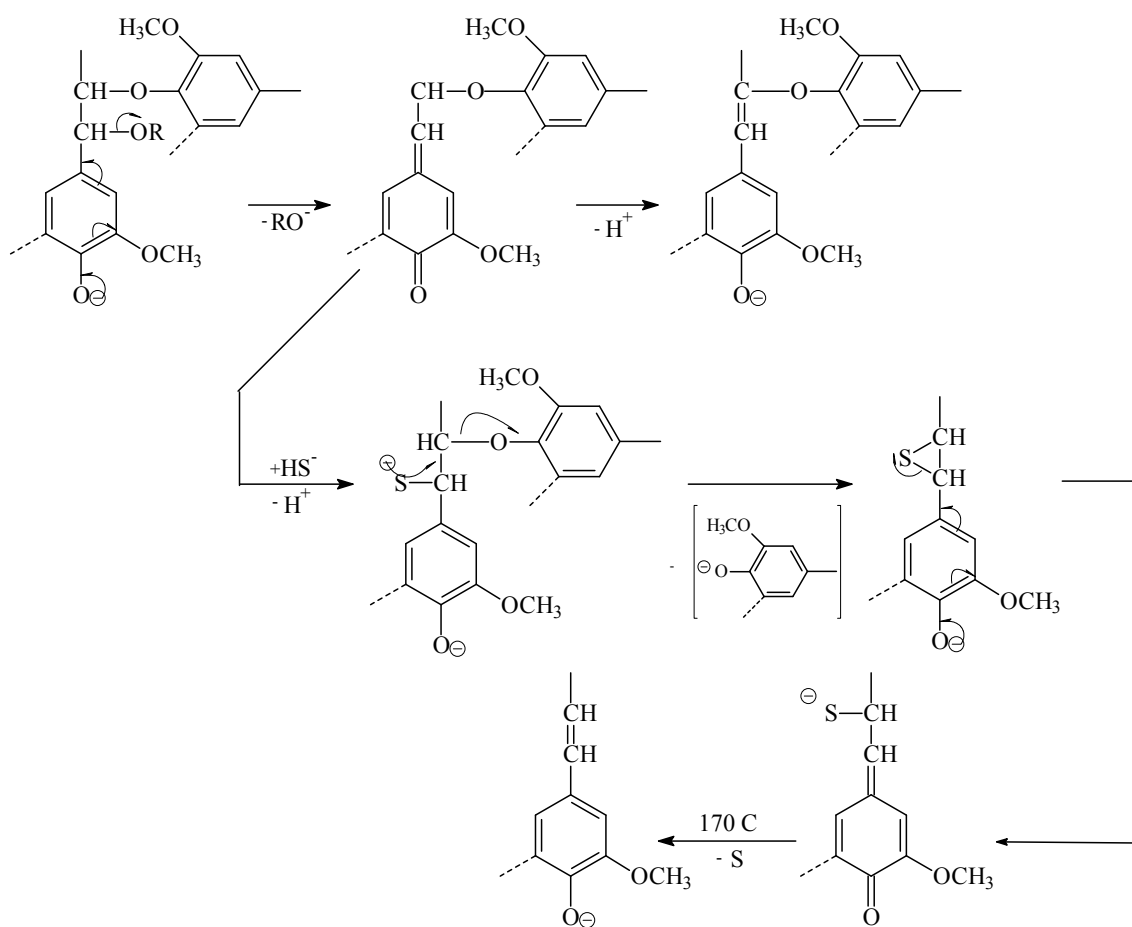
1.3.1.1 Polpação Kraft

No Brasil e em muitas partes do mundo, o processo kraft é o mais amplamente empregado. Nos Estados Unidos, 70% de toda a produção de polpas de celulose é oriunda desse processo e o mesmo acontece na Europa, com exceção da Alemanha, onde o processo sulfito é o mais empregado (HISE, 1984). A grande aceitação do processo kraft se deve à: (a) baixa exigência quanto a qualidade da matéria-prima, podendo ser madeiras moles, duras ou até uma combinação destas, com grande tolerância à presença de extrativos e cascas; (b) curto tempo de cozimento; (c) recuperação parcial dos reagentes químicos empregados; (d) geração de calor para as caldeiras com a queima da lignina; (e) produção de polpa de excelente qualidade e resistência; e (f) obtenção de alvura elevada após as etapas de branqueamento (SJÖSTRÖM, 1993). Por outro lado, os principais inconvenientes do processo kraft são: (a) odor desagradável ocasionado pelos gases derivados do enxofre; (b) baixo rendimento de polpa (45 a 55%); (c) coloração escura da polpa resultante e (d) custos significativos para instalação de uma fábrica.

O processo de polpação kraft consiste no cozimento dos cavacos de madeira, a uma temperatura de aproximadamente 170°C, em uma solução alcalina de sulfeto de sódio denominada de licor branco. A presença do sulfeto no licor de cozimento oferece algumas vantagens como a rapidez na deslignificação e menor exposição da madeira à solução alcalina, o que permite a produção de polpas mais resistentes em função da menor degradação de celulose e hemiceluloses.

As espécies ativas envolvidas na deslignificação são os íons hidroxila OH^- sulfeto (S^{2-}) e bissulfeto (HS^-), que podem ser inclusive regenerados na caldeira de recuperação a partir do sulfato de sódio, e os íons hidroxila. Os íons sulfeto e bissulfeto, altamente nucleofílicos, reagem exclusivamente com a lignina através da quebra de ligações α -aril e β -aril éter, formando fenolatos solúveis no licor de cozimento (Figura 18) (SJÖSTRÖM, 1993).

FIGURA 18. CLIVAGENS DAS LIGAÇÕES α -ARIL E β -ARIL ÉTER EM SUBESTRUTURAS FENÓLICAS DURANTE A POLPAÇÃO KRAFT



Em subestruturas eterificadas na posição 4 do anel aromático, ocorre a quebra da ligação β -aril-éter pela ação do íon hidróxido de acordo com o mecanismo proposto na Figura 18. Essas reações ocorrem via formação de um intermediário oxirano que, mediante ataque nucleofílico, é aberto em subestrutura do tipo α -glicol, promovendo assim uma eficiente deslignificação através da fragmentação da lignina e geração de novos grupos fenólicos solúveis (GIERER, 1982). Subestruturas que possuem hidroxilas fenólicas livres reagem via formação de um intermediário quinona-metídeo, através da eliminação de um íon hidróxido, alcóxido ou fenóxido do carbono β , formando, novamente, novos grupos fenólicos solúveis (SJÖSTRÖM, 1993) (Figura 19). Reações indesejáveis de condensação da lignina ocorrem tanto no processo de polpação sulfito quanto na polpação kraft, principalmente nas posições C-5 das unidades fenólicas. Além dessas, reações de formação de subestruturas cromofóricas (subestruturas que geram cor na pasta celulósica) são parcialmente responsáveis pela coloração escura que as polpas apresentam (SJÖSTRÖM, 1993) (Figura 20).

FIGURA 19. CLIVAGEM DA LIGAÇÃO β -ARIL ÉTER EM SUBESTRUTURA ETERIFICADA NA POSIÇÃO 4 DO ANEL AROMÁTICO DURANTE A POLPAÇÃO KRAFT

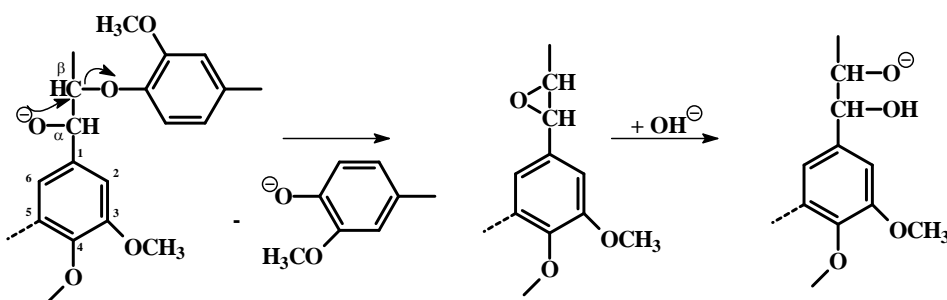
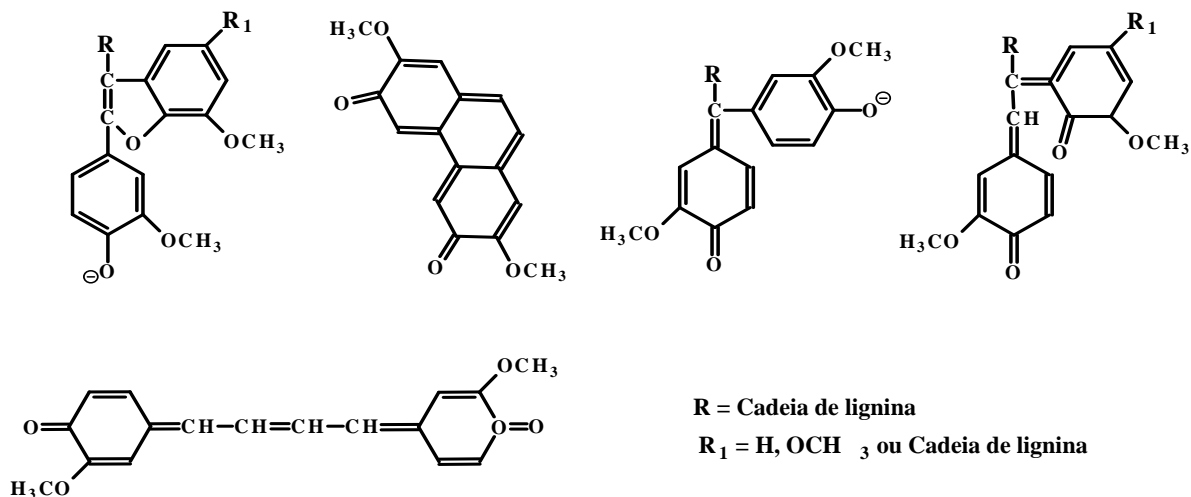


FIGURA 20. EXEMPLOS DE CROMÓFOROS QUE PODEM FORNECER À POLPA UMA COLORAÇÃO ESCURA



O baixo rendimento dos processos sulfito, kraft e alcalino está, de um modo geral, relacionado com a degradação dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) através das reações com os íons hidroxilas. A solvatação dos carboidratos pelas fortes soluções alcalinas leva ao rompimento das ligações de hidrogênio entre as várias cadeias, provocando um processo de inchamento da madeira, onde as hemiceluloses são dissolvidas e/ou desacetiladas por hidrólise alcalina previamente à sua dissolução no licor. Ademais, pode ocorrer também a despolimerização terminal da celulose, onde o grupo aldeído terminal da glucose se rearranja, levando em seguida a uma eliminação β -alcóxi com a formação de uma nova unidade na extremidade da molécula (GIERER, 1982). Essas reações seguem sucessivamente até a formação de uma unidade terminal resistente à despolimerização (SUURNÄKKI, 1994).

1.3.1.2 Polpação Kraft Modificada (Processo MCC)

Ao longo dos últimos anos, desenvolvimentos significativos vêm sendo empreendidos ao processo kraft para reduzir o teor de lignina residual na polpa, sem com isso gerar qualquer alteração de suas propriedades físico-mecânicas. Quatro princípios foram listados como fundamentais para que este objetivo pudesse ser atingido: reduzir a concentração de álcali no início e aumentar esta concentração no final do processo; manter alta a concentração de íons HS^- no início do processo de deslignificação; manter baixas concentrações de lignina e íons sódio no licor; e controlar a temperatura em níveis baixos, particularmente no início e no final do cozimento. Tais princípios foram incorporados em um processo denominado de MCC (“Modified Continuous Cooking”), ou cozimento contínuo modificado, cuja aplicação tem sido implementada em várias indústrias como a Bahiasul Celulose S/A (Mucuri, BA) (SANTOS *et al.*, 1994).

Enquanto que no processo kraft convencional, o cozimento é realizado em uma única região do digestor, com todo o álcali adicionado no início do processo, o processo de cozimento MCC é realizado em duas zonas entre as quais a carga alcalina é dividida: uma zona concorrente, onde os cavacos seguem na mesma direção do fluxo de licor, seguida de uma zona contracorrente, onde ocorre o inverso. Finalmente, conforme o cozimento convencional, o licor de cozimento é extraído continuamente do fundo do digestor (processo “hi heat”), através de uma peneira de circulação cuja função é de recirculação para ajuste da temperatura (DENCE & REEVE, 1996).

Variações do cozimento MCC podem ainda ser implementadas com o intuito de otimizar o processo, sendo que delas surgiram os processos EMCC (“Extended Modified Continuous Cooking”) e ITC (“Isothermal Cooking”). A primeira modificação advém da adição de parte da carga alcalina do processo diretamente no licor oriundo da lavagem “hi heat”, que é então recirculado, enquanto que a segunda modificação diz respeito à condução de todo o processo em uma temperatura pré-fixada (SANTOS *et al.*, 1994).

Experiências como a da Bahiasul têm demonstrado que os processos MCC e EMCC permitem obter uma maior relação entre a viscosidade e o número *kappa* da polpa, possibilitando maior redução deste último em relação ao processo convencional (SANTOS *et al.*, 1994). Tais resultados têm sido atribuídos particularmente à melhor distribuição da carga alcalina no digestor, além da operação do mesmo a baixas temperaturas. Isto obviamente pode significar ganhos nas etapas subseqüentes de branqueamento, caso a carga de lignina residual apresente uma melhor branqueabilidade, ou seja, maior susceptibilidade aos agentes de branqueamento utilizados no processo.

2 OBJETIVO

Modificações do processo kraft (*e.g.*, MCC, EMCC e ITC) têm sido adotadas em praticamente todas as unidades produtoras de celulose no mundo. Por empregarem temperaturas mais baixas e menor carga de álcali que os processos convencionais, os processos modificados apresentam menor severidade e, conseqüentemente, maiores rendimentos e melhor qualidade de produto. A hipótese que fundamenta este trabalho sugere que os processos modificados também apresentam uma maior seletividade, e que tal fato pode ser demonstrado através da investigação das propriedades e composição química de polpas produzidas sob uma mesma base analítica. Portanto, o objetivo central deste trabalho tem como enunciado “demonstrar a superioridade dos processos modificados em relação aos convencionais”, utilizando como referência o cozimento contínuo modificado (processo MCC). Tal objetivo foi desenvolvido através dos seguintes procedimentos experimentais:

- A. Determinar a composição química da madeira dos cavacos industriais de *Eucalyptus* spp. que serviram como matéria-prima para a produção das polpas investigadas;
- B. Caracterizar as polpas obtidas pelos processos kraft convencional e kraft MCC a partir de cavacos industriais pré-selecionados de *Eucalyptus* spp.;
- C. Isolar e caracterizar as substâncias que permanecem nas polpas e são passíveis de extração em solventes orgânicos;

- D. Caracterizar a composição química dos polissacarídeos presentes nas polpas kraft convencional e kraft MCC;
- E. Isolar por extração com dioxano/água a lignina residual presente nas polpas e caracterizar as suas respectivas composições químicas;
- F. Desenvolver um estudo comparativo entre os resultados obtidos, de modo a comprovar quimicamente a melhor seletividade do processo kraft MCC em relação ao processo kraft convencional.

3 METODOLOGIA

As Figuras 21 e 22 mostram as etapas que foram seguidas durante todo o desenvolvimento do trabalho. As metodologias realizadas encontram-se descritas logo a seguir.

FIGURA 21. ETAPAS DE TRABALHO EMPREGADAS SOBRE A MADEIRA

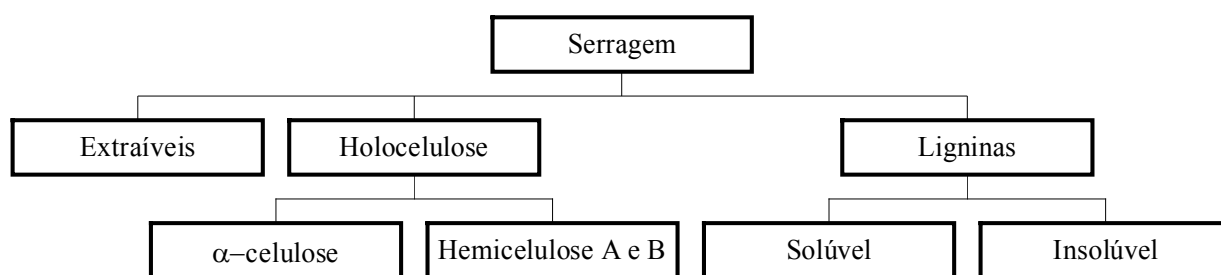
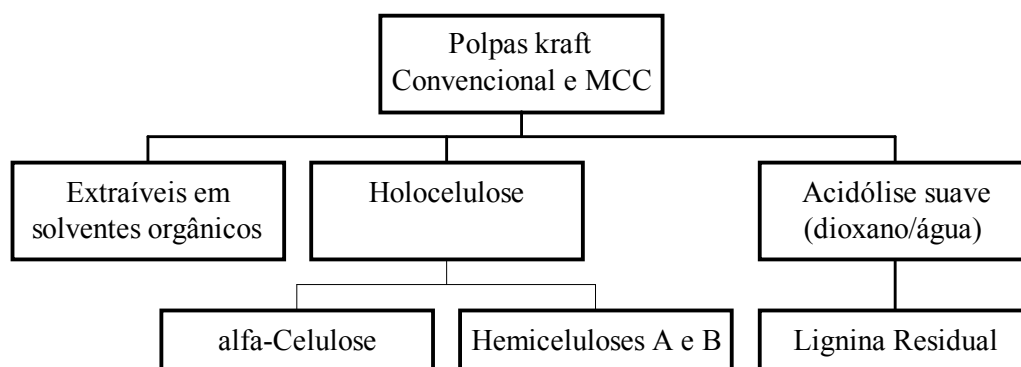


FIGURA 22. ETAPAS DE TRABALHO EMPREGADAS SOBRE AS POLPAS CELULÓSICAS



A serragem da madeira foi obtida através da moagem de cavacos industriais de *Eucalyptus* spp., fornecidos pela Bahiasul Celulose S.A., a qual nos forneceu também

as polpas kraft convencional (obtida em laboratório, conforme o procedimento descrito abaixo) e kraft modificada (MCC), coletada na linha de produção da própria fábrica.

3.1 Condições de obtenção das polpas celulósicas

A polpa kraft convencional (k_c) foi obtida em laboratório em sistema de bateladas à temperatura de 170°C, tempo de 140 min (90 min até atingir a temperatura e 50 min à temperatura de 170°C), sulfidez de 25% e álcali ativo de 22%. Já a polpa kraft modificada (k_m) foi retirada no final da linha do processo de polpação, que ocorreu a uma temperatura de 145°C em média pelo tempo de 210 min, com sulfidez de 26,5% e álcali ativo de 19%.

3.2 Preparo da madeira livre de extrativos (Norma ABCP M3/69)

A amostra de serragem, previamente seca ao ar, foi condicionada em cartucho de papel de filtro e transferida para um tubo de extração tipo Soxhlet, onde foi extraída por 4 h com uma solução 1:2 (v/v) de etanol-tolueno (ET). Em seguida, o excesso de solvente foi retirado por sucção em cadinho filtrante e a amostra foi seca em estufa a 40°C para dar continuidade ao processo. Uma nova extração, usando etanol 95% (4 h ou até total descoloração do etanol sifonado), foi feita na mesma amostra que, depois de extraída, foi recolhida e espalhada em camada fina até a completa evaporação do álcool. O material seco foi transferido para um Erlenmeyer e extraído sucessivamente

com 3 porções de 1 L de água destilada, sendo que, durante cada extração, o frasco foi aquecido por 1 h em banho-maria com água em ebulição. Finalmente, o material foi lavado com 500 mL de água quente, deixado para secar completamente ao ar e armazenado em recipiente hermeticamente fechado, tendo sido o teor de umidade determinado através de procedimentos usuais.

3.3 Extraíveis

Para a determinação dos extraíveis, foram executados os procedimentos baseados nas normas da Associação Brasileira de Celulose e Papel (ABCP). A norma ABCP M6/68, que se refere aos extraíveis da madeira etanol-benzeno, foi modificada para a obtenção de extraíveis em etanol-tolueno, enquanto que a norma M7/76, para extraíveis em éter de petróleo, foi realizada sem modificações. As normas ABCP M4/88 e M5/68 foram utilizadas para determinação, respectivamente, dos extraíveis em água (fria e quente) e da solubilidade da madeira em hidróxido de sódio (NaOH) diluído. Para a obtenção dos extraíveis da madeira em diclorometano, seguiu-se um procedimento baseado na norma ABCP M3/69, sem modificações.

A execução destes ensaios seguiu, basicamente, o mesmo procedimento experimental. A madeira foi moída e dela recolheu-se a fração que passou pela peneira de 45 mesh e ficou retida pela peneira de 60 mesh. Esta foi então colocada em um cartucho de papel e extraída em Soxhlet com o solvente indicado em cada norma, até se verificar a total descoloração do solvente sifonado. O material extraído foi então

recuperado, seco em estufa a 45°C e pesado para determinação da perda de massa devida ao processo de extração. O teor de extrativos foi expresso em relação à massa seca do material de origem, sendo que um procedimento análogo foi também utilizado para as polpas kraft convencional e kraft MCC.

Nos procedimentos em que foram utilizados éter de petróleo, DCM e etanol:tolueno como solvente de extração, o extrato foi evaporado à secura e o material residual (extrativos) foi submetido à espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) (vide item 3.12).

3.4 Teor de cinzas

Cadinhos com tampas resistentes a altas temperaturas foram colocados em uma mufla e aquecidos a 575 +/- 25°C por 1 h. Após esse período, os cadinhos foram esfriados em dessecador e pesados com precisão de 0,1 mg. Então, amostras da madeira absolutamente seca (cerca de 5 g) foram colocadas nos cadinhos e estes foram tampados e levados à mufla, aquecendo-se a mesma à temperatura de 575°C durante 1 h para a incineração. Mantendo a mufla em 575°C, foram retiradas as tampas e as amostras foram calcinadas por 3 h. Verificada a ausência total de partículas de carvão nas cinzas, os cadinhos foram tampados, retirados da mufla, esfriados em dessecador até a temperatura ambiente e pesados com precisão de 0,1 mg. O teor de cinzas foi expresso em relação à massa seca do material de origem.

3.5 Polissacarídeos

3.5.1 Obtenção da holocelulose

Aproximadamente 5 g de madeira ou de polpa, secas e livres de extrativos, foram transferidas para um balão contendo 100 mL de água destilada. O balão foi posto em banho-maria, sendo que a temperatura do banho foi controlada em 75°C. Adicionou-se então 0,5 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio, nesta ordem. Após 1 h, novos 0,5 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio foram adicionados, seguidos de 1 h de espera para que a reação se completasse. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10°C, filtrada em cadinho de fundo poroso previamente tarado e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse uma coloração esbranquiçada. O cadinho contendo o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105°C por um tempo mínimo de 6 h, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose em relação à massa seca do material inicialmente submetido à análise quantitativa.

3.5.2 Obtenção da hemicelulose A, hemicelulose B e α -celulose

Transferiu-se cerca de 3 g de holocelulose para um frasco Erlenmeyer de 250 mL. A este frasco foram adicionados 100 mL de solução de KOH a 5%, sob atmosfera de nitrogênio, durante os 10 min iniciais de extração. O frasco, vedado com uma rolha,

foi então colocado em banho-maria a uma temperatura de 25°C, por um tempo total de extração de 2 h, com agitação vigorosa a cada 10 min. A mistura foi então filtrada em cadinho de vidro sinterizado, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%, m/V) e, em seguida, com 100 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um Erlenmeyer de 1 L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol comercial (completando-se o volume do Erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no cadinho filtrante foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL e o mesmo procedimento realizado para a obtenção da hemicelulose A foi repetido, usando-se desta vez uma solução de KOH 24% (m/V). Para lavagem do resíduo fibroso retido no cadinho filtrante, utilizaram-se 25 mL de solução de KOH 24%, 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético 10% (v/v) e 100 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado, recolhido em Erlenmeyer de 1 L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol comercial (completando-se o volume do Erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B.

Foi deixado, então, que os precipitados flocculentos de hemicelulose A e hemicelulose B decantassem nos Erlenmeyers, sendo que parte do líquido clarificado foi retirada por sifonamento. As hemiceluloses A e B foram recuperadas das suspensões remanescentes por centrifugação, secas em estufa a 45°C e a massa assim obtida foi pesada e expressa em relação à massa seca de holocelulose originalmente submetida à análise.

O resíduo fibroso, decorrente do processo de extração das hemiceluloses, foi lavado sucessivamente com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro, lavado com 50 mL de acetona, seco a 105°C e pesado. Esse resíduo foi denominado α -celulose e sua massa foi também expressa em relação à massa seca de holocelulose originalmente submetida à análise.

3.6 Lignina de Klason

Foram pesados aproximadamente 300 mg de serragem e/ou polpa absolutamente seca e livre de extrativos, com precisão de 0,1 mg. Esta massa foi transferida quantitativamente para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento por 15 mm de diâmetro. O material foi então hidrolisado em banho-maria com 3,0 mL de ácido sulfúrico 72% (m/V), durante 1h a 30° C. Após este tempo, a mistura foi diluída com 84 mL de água e transferida quantitativamente para um frasco de 100 mL, que foi fechado hermeticamente e autoclavado durante 1 h a 118°C. A mistura obtida foi filtrada, ainda a quente, em cadinho de vidro sinterizado com papel de fibra de vidro, previamente tarado. Em seguida, o cadinho foi seco em estufa a 105°C por 12 h e pesado para quantificação do resíduo insolúvel, denominado de lignina de Klason. O filtrado foi diluído para 250 mL e utilizado para a determinação do teor de carboidratos (CLAE) e para a quantificação da lignina solúvel em ácido.

3.7 Determinação do teor de lignina solúvel

Para esta determinação, foi utilizado o filtrado ácido proveniente da lignina de Klason. Uma alíquota do filtrado teve sua absorbância lida a 215 e 280 nm, usando-se como branco uma solução preparada pela transferência de 3 mL de ácido sulfúrico 72% a um balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi aferido com água destilada. Como a leitura da absorbância deve estar entre 0,3 e 0,7, as medidas que ficaram fora deste intervalo foram apropriadamente diluídas.

O teor de lignina solúvel foi determinado pela seguinte fórmula,

$$C(gL^{-1}) = \frac{4,53(A_{215} - A_{280})}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

onde m é a massa seca de serragem pesada para a determinação.

3.8 Determinação de Açúcares por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram obtidas com um sistema Shimadzu, modelo LC10AD, provido de amostrador automático SIL10A e detector modelo RID10A para determinação de índices de refração. As análises dos solúveis em água e dos hidrolisados de Klason foram realizadas a 65°C em uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad), com fase móvel H₂SO₄ 8 mmol/L a uma vazão de 0,6 mL/min. Os açúcares foram quantificados levando-se em conta seus respectivos fatores de hidrólise e de decomposição ácida, de acordo com as equações:

$$celulose = \frac{Eq.Glc \times 100 \times 0,9 \times 1,055}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

$$Eq.Glc = (celobiose \times 1,0526) + (Glc) \quad (\text{Equação 3})$$

$$hemicelulose = \frac{Xyl \times 100 \times 0,88 \times 1,155}{m} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

onde: [Glc] é a concentração de glucose; m é a massa de polpa seca; [Xyl] é a concentração de todos os açúcares presentes no hidrolisado, exceto a glucose; 1,055 e 1,155 são os fatores de correção proporcionais à decomposição ácida para pentoses e hexoses, respectivamente; e 0,9 e 0,88 são os fatores de hidrólise decorrentes da incorporação de uma molécula de água durante o processo hidrolítico de glucanas (hexosanas) e hemiceluloses (pentosanas), respectivamente.

Os carboidratos presentes nos hidrolisados foram quantificados por padronização externa, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, sendo que os tempos de retenção obtidos para cada analito foram de: celobiose (7,45 min), glucose (9,20 min), xilose (9,85 min), arabinose (10,65 min) e ácido acético (14,95 min).

3.9 Caracterização de Carboidratos por Cromatografia de Fase Gasosa

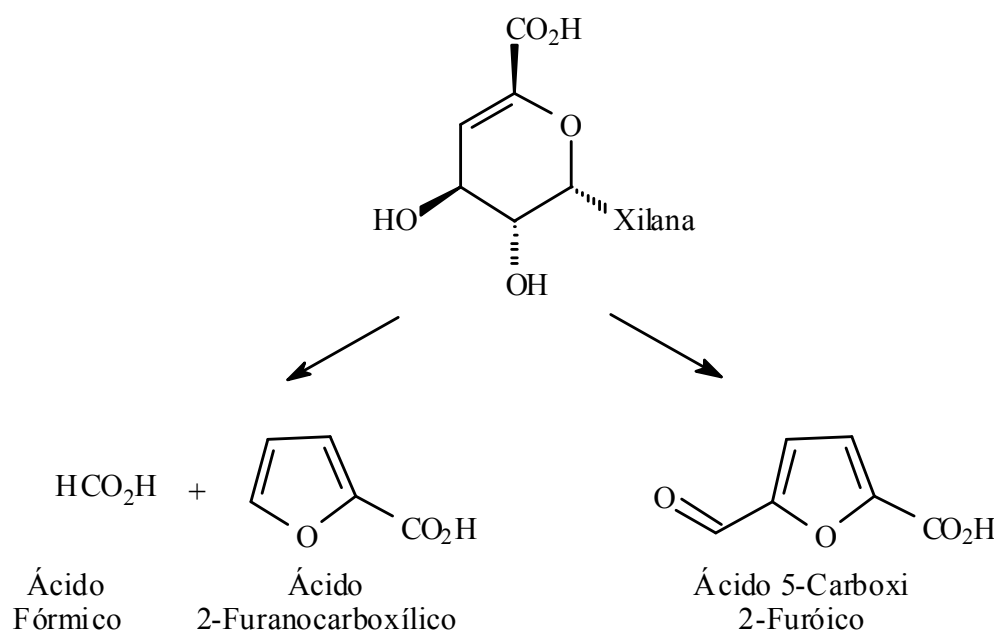
Os carboidratos presentes no hidrolisado de Klason foram caracterizados na forma de acetatos de alditol segundo a norma TAPPI T 249-cm-85. As análises por

cromatografia de fase gasosa (CG) foram realizadas em Cromatógrafo HEWLETT PACKARD HP58, com detector de ionização de chama (300°C) e injetor split-splitless (250°C) a uma razão de split de 1:100, utilizando nitrogênio como gás de arraste e coluna de sílica fundida (30m x 0,25mm d.i) revestida com OV-225, sendo que as análises cromatográficas para acetatos de alditol foram realizadas à 220°C .

3.10 Determinação do Teor de Ácidos Hexenurônicos em Polpas Celulósicas

Ácidos hexenurônicos (Figura 23) foram medidos pelo método descrito por JIANG *et al.* (1998) nos hidrolisados ácidos de Klason das polpas kraft. A análise dos hidrolisados foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando uma coluna com fase reversa quimicamente ligada (octadecilsilano ou C18). A análise quantitativa foi efetuada por padronização externa utilizando concentrações crescentes de ácido 2-furóico, que corresponde ao produto de hidrólise ácida dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa. Para este fim, o monitoramento do eluato da coluna foi efetuado por espectrometria no ultravioleta, no comprimento de onda máximo de absorção deste analito (254 nm).

FIGURA 23. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO 2-FURÓICO EM MEIO ÁCIDO, A PARTIR DO ÁCIDO HEXENURÔNICO (COSTA., 2000)



3.11 Determinação do número kappa de polpas kraft

O número *kappa* é o volume (em mL) de KMnO₄ 0,1 mol/L consumido por um grama de polpa absolutamente seca na temperatura ambiente, sendo que o resultado deve ser corrigido para um consumo de 50% de permanganato e para a temperatura de 25°C.

Para determinação do número *kappa*, foi utilizado o método T236os-76 adotado pela TAPPI (1975). Aproximadamente 300 mg de polpa seca foram desfibrados em 330 mL de água e transferidos, quantitativamente, para um béquer de 1 L, sendo que o

aparelho desfibrador foi lavado com cerca de 70 mL de água destilada adicionais para que houvesse uma recuperação total das fibras. A suspensão formada foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético.

Em um béquer de 250 mL, foram então misturados 50 mL de solução de KMnO_4 0,1 mol/L e 50 mL de solução de H_2SO_4 2 mol/L. Esta mistura foi adicionada rapidamente à suspensão das fibras descrita acima e o cronômetro foi acionado. Após 5 min, determinou-se a temperatura da mistura e ao final de 10 min, foram adicionados 10 mL de uma solução de KI 1 mol/L. O iodo liberado foi imediatamente titulado com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 mol/L até o aparecimento de uma coloração amarelada, quando foram adicionados 1,0 mL de indicador de amido. A titulação prosseguiu até o descoloramento total da solução, sendo que todos os ensaios foram acompanhados por uma prova em branco.

O número *kappa* foi calculado de acordo com as seguintes equações:

$$P = [(b - a) \times N_t / N_p] \quad (\text{Equação 5})$$

$$N_k = P \cdot f / m \quad (\text{Equação 6})$$

$$N_{k\text{corr}} = N_k [(25 - T) \times 0,013 + 1] \quad (\text{Equação 7})$$

onde: *b* é o volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido no ensaio em branco; *a* é o volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pela amostra; N_t é a normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; N_p é a normalidade da solução de KMnO_4 ; *f* é o fator de correção para 50% de consumo de KMnO_4 pela polpa; e *m* corresponde à massa seca da

amostra. Na determinação do N_k , "p" é multiplicado por 2 para se obter o fator f na Tabela 1, que são baseados na fórmula:

$$\log K = \log P / W + 0,00093 (P - 50) \quad (\text{Equação 8})$$

TABELA 1. VALORES PARA O FATOR DE CORREÇÃO f

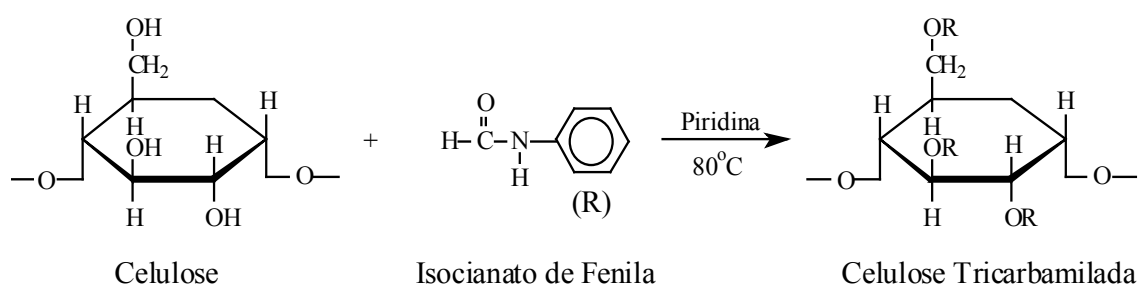
P	+0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9
10	0,911	0,913	0,915	0,918	0,920	0,923	0,925	0,927	0,929	0,931
20	0,934	0,936	0,938	0,941	0,943	0,945	0,947	0,949	0,952	0,954
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044									

3.12 Determinação do Grau de Polimerização da Celulose

O objetivo da reação de carbamilação foi o de tornar a celulose solúvel em tetrahydrofurano (THF) para posterior cromatografia de permeação em gel (CPG). A polpa de celulose (50 mg), seca sob pentóxido de fósforo (P_2O_5) e vácuo, foi suspensa em piridina seca (4 mL) e então reagida com isocianato de fenila (0,5 mL) (Figura 24)

em tubos reacionais fechados, por um período de 48 h, em um bloco de aquecimento a 80°C, com agitação ocasional. Após este período, a mistura resultante foi precipitada em metanol/água (80:20). O precipitado foi lavado três vezes com a solução metanol/água, seco em dessecador sob vácuo contra P₂O₅, acondicionado em tubos fechados e reservados para posterior análise por cromatografia de permeação em gel (CPG) (RAMOS *et al.*, 1993; RAMOS, 2001).

FIGURA 24. REAÇÃO DE CARBAMILAÇÃO DA CELULOSE COM ISOCIANATO DE FENILA EM PIRIDINA (SILVA, 2000)



As análises cromatográficas foram realizadas em sistema Shimadzu LC10AD, provido de um detector de rede de fotodiodos SDP-M10A-VP ajustado no comprimento de onda de 240 nm. O procedimento de análise exigiu o emprego de quatro colunas TSK Gel (7,8 x 300 mm) em série, cujos limites de exclusão corresponderam a 4×10^7 (TSK 6000 HXL), 4×10^5 (TSK 4000 HXL), 6×10^4 (TSK 3000 HXL) e 1×10^3 (TSK 1000 HXL) unidades de massa atômica, respectivamente. As análises foram realizadas a 45°C tendo THF como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL/min. O procedimento de injeção foi

realizado através de amostrador automático SIL-10A, cujo volume de injeção foi de 20 μL .

A calibração do método foi realizada a partir dos volumes de retenção de padrões monodispersos de poliestireno, utilizando o módulo de CPG do software CLASS-LC10 (Shimadzu). O cálculo da massa molar aparente da celulose e das hemiceluloses per-carbamiladas foi procedido pelo método de calibração universal (RAMOS *et al* , 1993). Nesse cálculo, foram utilizados os valores das constantes de Mark-Houwink propostos por Valtasaari e Saarela (1975), que correspondem a $\alpha = 0,92$ e $k = 2,01 \times 10^{-5}$ para a celulose per-carbamilada e $\alpha = 0,74$ e $k = 1,18 \times 10^{-4}$ para o poliestireno, ambos em THF. Assim, baseados na curva de calibração dos padrões de poliestireno, foi possível calcular o número molecular médio (ou média aritmética das massas moleculares, MM_N) e a massa molecular média (ou média ponderada das massas moleculares, MM_M) da celulose per-carbamilada, sendo que o grau de polimerização (GP) foi determinado pela relação de $GP = MM/519$, onde o denominador corresponde à a massa molecular de uma unidade de anidroglicose per-carbamilada. Por fim, a razão MM_M/MM_N foi utilizada como medida da polidispersidade da polpa, que representa o desvio padrão da distribuição em torno de seu ponto central.

3.13 Determinação da Viscosidade de Polpas Celulósicas

A viscosidade foi determinada empregando-se o método TAPPI (T230 om-82, 1982). Aproximadamente 150 mg de polpa seca foram dissolvidas em um Erlenmeyer

de 100 mL contendo 15 mL de água destilada. A suspensão foi agitada até o completo desfibramento. Em seguida, foram adicionados 15 mL de solução de etilenodiamina cúprica. A solução resultante foi homogeneizada por 30 min com o auxílio de um agitador magnético, sob atmosfera de nitrogênio. Após a dissolução completa das fibras, a medida de viscosidade foi realizada em um viscosímetro eletrônico da marca Lab-Line Instruments Inc, modelo ELV-8/4537, utilizando-se "spindle" L1 e 60 rpm. O valor de viscosidade foi fornecido em cP (centipoise).

3.14 Obtenção dos espectros de IVTF

Os espectros de IVTF (infravermelho com transformada de Fourier) foram registrados em espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB 100, utilizando-se pastilhas de KBr obtidas por prensagem de misturas preparadas com 1 mg de amostra e 100 mg de KBr de grau espectroscópico. Para cada espectro foram acumuladas 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

3.15 Análise dos Extrativos por Cromatografia de Fase Gasosa com Detecção de Massas

Amostras dos extratos em DCM (diclorometano) foram sililadas com BSTFA (bis-trimetil-silil-trifluoro-acetamida) e as amostras obtidas em ET (etanol:tolueno) foram metiladas com diazometano (MORAES, 1987). As amostras quimicamente modificadas

foram então analisadas por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) em sistema HP5890/HP5970 (Hewlett Packard), usando coluna capilar HP-1 (50 m x 0,32 mm x 0,20 μm) contendo dimetilpolisiloxano como fase estacionária. A análise foi realizada sob programação da temperatura de 150°C a 290°C, obedecendo a uma rampa de aquecimento de 4°C/min. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas entre os intervalos de 45 e 450 Da. A identificação dos compostos foi feita contra livreria especializada contendo mais de 240.000 espectros (Wiley).

3.16 Análise Térmica das Ligninas Isoladas

As propriedades térmicas da lignina foram determinadas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) em aparelho Netzsh, modelo STA 409EP. Aproximadamente 3 mg de lignina foram colocadas em um cadinho de óxido de alumínio (Al_2O_3) e aquecidas de 20 a 950°C a 5°C/min.

3.17 Análise da lignina por DFRC

O método de clivagem seletiva de ligações β -O-4 (DFRC) foi realizado conforme descrito por Lu e Ralph (1997). A um balão de fundo redondo contendo aproximadamente 10 mg de amostra (livre de umidade), foram adicionados 10mL de uma solução de brometo de acetila:ácido acético (1:9). O balão foi fechado e colocado

em banho de silicone a 50°C por 2 h. Ao final deste período, o solvente foi completamente evaporado a 35°C sob pressão reduzida. O resíduo assim obtido foi misturado com 10mL de uma solução de dioxano:ácido acético:água (15:12:3). Após a completa dissolução, foram adicionados 0,25 g de zinco em pó e a mistura foi agitada, a temperatura ambiente, por 1 h. A mistura foi transferida quantitativamente para um funil de separação com 10 mL de diclorometano e 10 mL de cloreto de amônio saturado. O pH da fração aquosa foi ajustado para menor que 3 pela adição de HCl 3% e a mistura foi agitada vigorosamente. A fração orgânica foi separada e a fração aquosa foi extraída mais três vezes com diclorometano (3 x 10 mL). As frações orgânicas isoladas foram combinadas e secas com MgSO₄, filtradas em cadinho de vidro nº2 e o filtrado foi evaporado a 35°C sob pressão reduzida. A massa obtida foi então acetilada por 1 h com 4mL de anidrido acético: piridina (1:1). A acetilação foi interrompida pela adição de álcool etílico absoluto e os componentes voláteis evaporados a 35 °C sob pressão reduzida. Imediatamente após a evaporação, o padrão interno (0,25 mL de uma solução 1.000 ppm de fluoranteno em diclorometano) foi adicionado e a mistura analisada por cromatografia gasosa (GC/FID).

Um µL do produto acetilado foi analisado por cromatografia gasosa em um cromatografo Varian modelo 3400 CX com detector de ionização de chama (GC/FID). Para melhor separação dos compostos presentes na amostra utilizou-se uma coluna cromatográfica DB-5 de 30 m x 0,25 e a rampa de temperatura descrita por Lu e Ralph (1997). O forno foi mantido inicialmente a 140°C por 60 s e posteriormente aquecido a uma taxa de 3°C/min até 240°C. Esta temperatura foi mantida por 1 min e o forno foi novamente aquecido a 30°C/min até a temperatura de 290°C, a qual foi mantida por 12

min. A pressão de nitrogênio (N₂) na entrada da coluna foi mantida constante e correspondeu a um deslocamento linear de 70,0 cm/s.

3.18 Determinação da Massa Molar Aparente de Ligninas

A distribuição em massas molares aparentes das ligninas acetiladas, obtidas segundo MORAIS (1987), foi determinada por Cromatografia de Permeação de Gel (CPG). As análises cromatográficas foram obtidas em sistema Shimadzu LC10AD, provido de um detector de rede de fotodiodos SDP-M10A-VP, ajustado no comprimento de onda de 280 nm. As análises foram realizadas a 45°C em uma coluna TSK Gel 2000-HXL (7,8 x 300 mm), tendo tetrahidrofurano (THF) como fase móvel a uma vazão de 1,0 mL/min. O procedimento de injeção foi realizado através de amostrador automático SIL-10A, cujo volume de injeção foi de 20 µL. A massa molar aparente das ligninas foi calculada a partir dos volumes de retenção de padrões monodispersos de poliestireno, utilizando o módulo de CPG do software CLASS-LC10 (Shimadzu).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da composição da madeira dos cavacos industriais de *Eucalyptus* spp.

Foram avaliadas as principais características da madeira, necessárias para que haja uma boa produção de celulose kraft. Os dados obtidos foram compilados na Tabela 2 e comparados a outras espécies de *Eucalyptus* disponíveis na literatura.

4.1.1 Extraíveis

Os dados da Tabela 2 demonstraram que o material em análise apresentou teores praticamente equivalentes aos de *E. grandis* (KIMO, 1986) para substâncias extraíveis em éter. No entanto, o teor de extrativos em etanol-tolueno (ET) se mostrou equivalente apenas ao híbrido *E. urograndis* (MARQUES, 1995), sendo 45% superior que os valores citados para o *E. urophylla* (LAMMI, 1999) e 48% inferiores aos teores citados para o *E. grandis* (KIMO, 1986). Sabe-se que substâncias extraíveis causam problemas ao longo do processo de polpação e branqueamento (PERISSOTTO *et al.*, 2000). Portanto, os cavacos utilizados nesse estudo, por possuírem menor teor de extrativos, podem apresentar vantagens sobre o *E. grandis*, que é tida como a principal matéria prima nacional para a produção de papel. Por outro lado, a indisponibilidade de dados de literatura sobre a extração com diclorometano não permitiu uma análise comparativa dos cavacos com outras amostras de eucalipto.

TABELA 2. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS CAVACOS DE EUCALIPTO EM COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

Análise (%)	Espécies			
	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>E. grandis</i> ¹	<i>E. urophylla</i> ²	<i>E. urograndis</i> ³
Extraíveis em				
Etanol/Tolueno	2,44 ± 0,04	3,61	1,10	2,64
Diclorometano	0,45 ± 0,02	-	-	-
Éter	0,12 ± 0,01	0,15	-	-
NaOH 1%	14,69 ± 0,11	12,88	13,3	13,97
Água quente	2,46 ± 0,03	2,64	-	2,87
Água fria	2,14 ± 0,02	1,41	-	-
Ligninas				
Insolúveis	24,08 ± 0,09	25,10	25,0	18,67
Solúveis	3,45 ± 0,03	3,61	3,5	-
Total	27,53 ± 0,12	28,71	28,6	-
Holocelulose	80,05 ± 0,21	79,10	-	-
Hemiceluloses				
A	12,54 ± 0,28	13,26	-	-
B	3,85 ± 0,06	3,58	-	-
Total	16,39 ± 0,22	16,84	-	-
α-Celulose	60,05 ± 0,25	-	-	-
Extraíveis totais*	4,12 ± 0,08	3,60	-	-
Cinzas	0,29 ± 0,01	0,25	-	0,27

¹ (KIMO, 1986), ² (LAMMI, 1999), ³ (MARQUES, 1995)

* referente à extração seqüencial da madeira com diclorometano, etanol/tolueno e etanol.

Em relação aos outros solventes utilizados para análise dos extraíveis da madeira, sabe-se que os solúveis em água quente devem ser de 30 a 50% superiores aos solúveis em água fria, visto que a água quente provoca hidrólise parcial (autohidrólise) das xilanas. Os dados obtidos por KIMO (1986) para o *E. grandis* confirmam esta hipótese. No entanto, o comportamento do material em estudo foi diferenciado, pois o extrato em água fria correspondeu a 87% daquele obtido por extração em água quente. Isto sugere que esse material possui, além das xilanas, um teor considerável de arabinogalactanas, que podem ser removidas facilmente tanto em água quente quanto em água fria (BROWNING, 1963). Por outro lado, os extraíveis totais em água, representados quantitativamente pelo extrato a quente, apresentaram-se ligeiramente inferiores aos obtidos para outras espécies como o *E. grandis* (KIMO, 1986) e o *E. urograndis* (MARQUES, 1995).

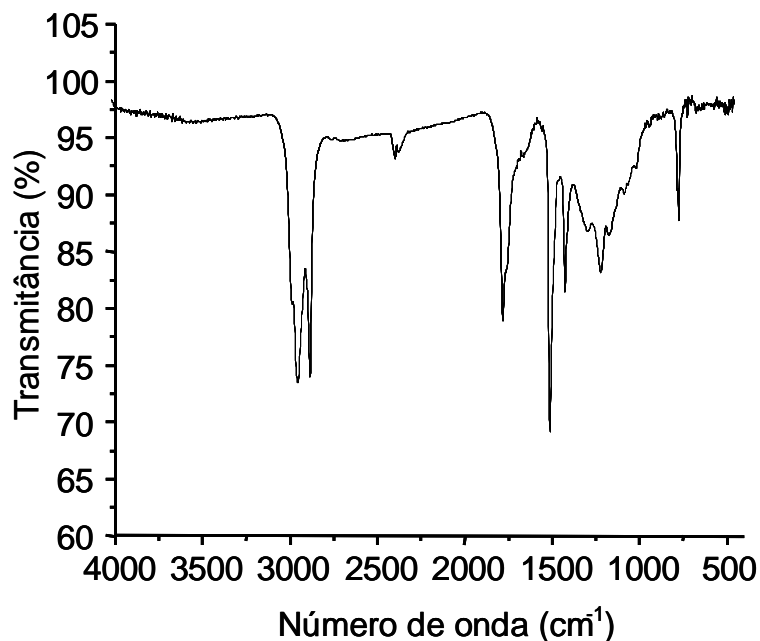
Assim como a extração com água quente, o tratamento da madeira com NaOH 1,0% provoca hidrólise e remoção parcial das xilanas e arabinogalactanas. Analisando-se os dados da Tabela 2, percebe-se que a amostra em questão possui um maior teor de substâncias lábeis que, por não carecerem de deslignificação prévia para sua remoção, são mais susceptíveis à extração. Isso explica o fato de os rendimentos de extração se encontrarem fora da faixa citada pela literatura para outras espécies de eucalipto, como o *E. grandis* (KIMO, 1986), *E. urophylla* (LAMMI, 1999) e o *E. urograndis* (MARQUES, 1995).

Para tentar identificar as principais funções orgânicas presentes nos principais componentes desses extratos, foram inicialmente realizadas análises por IVTF. As

Figuras 25, 26 e 27 mostram os espectros de IVTF gerados a partir das substâncias extraídas dos cavacos com (a) éter de petróleo, (b) etanol-tolueno (ET) e (c) diclorometano (DCM). Observando o espectro obtido para o extrato etéreo (Figura 25), pode-se inferir a presença de ésteres graxos, que era esperada devido a baixa polaridade do solvente. Esta observação está evidenciada pela presença das bandas de deformação axial de C-H em CH₂ e CH₃ (2842 e 2937 cm⁻¹, respectivamente), de deformação axial de C=O em ésteres (1735 cm⁻¹), de deformação angular agrupada de C-H em grupos metilênicos (em 1460 cm⁻¹) e de deformação angular assimétrica de C-H de grupos metílicos (1455 cm⁻¹), também confirmados pela deformação de C-H no plano em 730 cm⁻¹. Pode-se também observar que o espectro em questão apresenta indícios da presença de outras famílias de extraíveis da madeira, evidenciados pelas bandas de deformação axial de C-O em éteres alifáticos e álcoois primários (1125 e 1045 cm⁻¹, respectivamente).

Analisando o espectro obtido a partir do extrato ET (Figura 26), foi observada a presença de uma banda intensa de deformação axial de O-H (3437 cm⁻¹), característica de ácidos carboxílicos e/ou hidroxilas fortemente associadas. A detecção das bandas de deformação axial de CO-H e C-O (1035 e 1125 cm⁻¹, respectivamente) confirmam a presença de álcoois, bem como a banda de deformação angular de O-H em 1312 cm⁻¹. Associando esses sinais às bandas de deformação axial de C-H em CH₂ e CH₃ (2842 cm⁻¹ e 2937 cm⁻¹, respectivamente), podemos inferir que este extrato pode ser composto de álcoois de cadeia alifática. Observa-se também a presença de uma banda intensa em 1720 cm⁻¹, característica de ácidos carboxílicos.

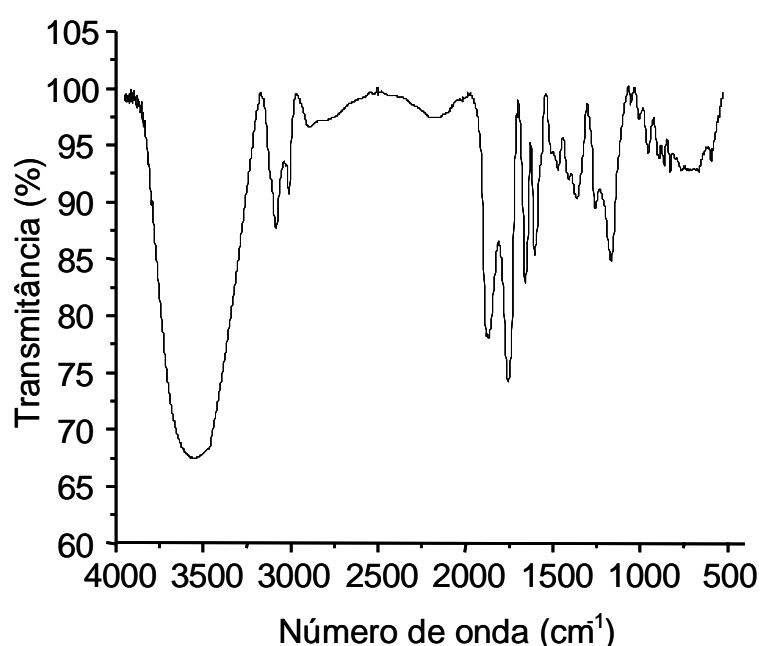
FIGURA 25. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRATOS OBTIDOS EM ÉTER DE PETRÓLEO A PARTIR DOS CAVACOS DE *Eucalyptus* spp.



O espectro em DCM (Figura 27) sugere a presença de uma classe de compostos rica em CH_2 e CH_3 , como demonstram as bandas intensas em 2845 e 2892 cm^{-1} , respectivamente. A presença de bandas características de compostos carbonílicos, como a deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ em carboxilatos (1666 cm^{-1}) e em COOH ligados a alcanos (1725 cm^{-1}), além da presença $\text{C}-\text{O}$ em sistemas cíclicos não aromáticos (1280 cm^{-1}) e do estiramento de $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ em 1030 cm^{-1} , sugerem a presença de ácidos graxos como os ácidos esteárico e palmítico. Ácidos terpênicos como os ácidos pimárico e abiético, cujas presenças são conhecidas nesses materiais, também podem estar contribuindo com a intensidade dessas bandas. Nesse sentido, vibrações secundárias em 970 cm^{-1} , 840 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , características das deformações de $\text{C}=\text{C}$ em cicloalcanos, são comprobatórias da ocorrência de estruturas deste tipo nos extratos

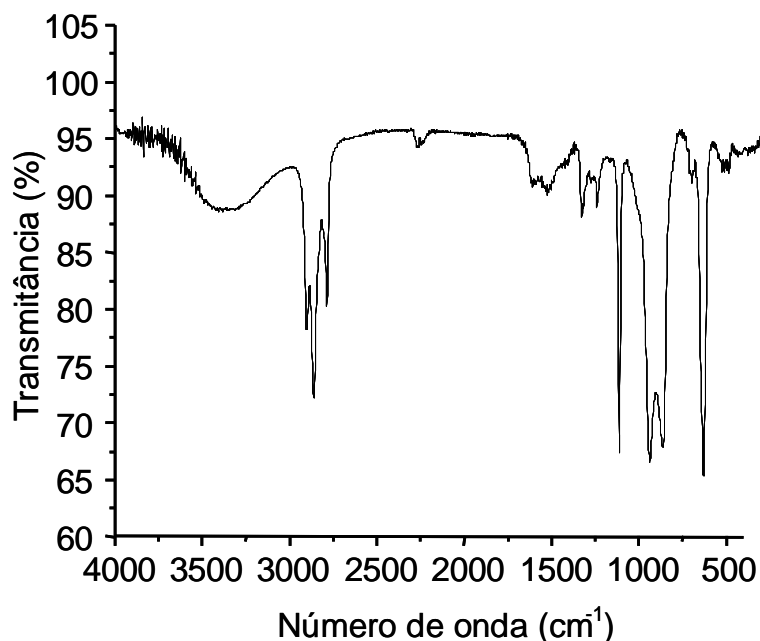
dos cavacos. As bandas de deformação axial de C=O (1375 cm^{-1}) e de C-O em ésteres metílicos de ácidos alifáticos (1155 cm^{-1}) também podem ser atribuídas à presença de outras substâncias lipofílicas nos extratos (ésteres graxos).

FIGURA 26. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRATOS OBTIDOS EM ETANOL-TOLUENO A PARTIR DOS CAVACOS DE *Eucalyptus* spp.



A presença de compostos fenólicos foi descartada devido à ausência de uma relação favorável entre as bandas em 1500 e 1600 cm^{-1} (MORAIS, 1992). No entanto, a presença de uma banda típica de C-O em sistemas cíclicos não aromáticos (1280 cm^{-1}) sugere a presença de compostos terpênicos, que são componentes característicos dos extrativos deste tipo de madeira (CHANG, 2000).

FIGURA 27. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRATOS OBTIDOS EM DICLOROMETANO A PARTIR DOS CAVACOS DE *Eucalyptus* spp.



Tradicionalmente, os extrativos da madeira, em nível quantitativo, são determinados como sendo a fração de substâncias solúveis em DCM (COSTA, 2001). Partindo deste princípio, o extrato obtido nesse solvente foi sililado e submetido à análise por CG-EM para que pudesse ser comparado a outros dados descritos na literatura. CRUZ *et al* (2003) demonstraram por CG-EM que os extratos em DCM de uma mistura contendo 23% de *E. saligna* e 77% de *E. grandis* são compostos principalmente por esteróis como o β -sitosterol e por ácidos graxos. GUTIÉRREZ *et al* (2001) mostraram que os extrativos de *E. globulus* são compostos principalmente por ácidos graxos livres e esteróis, enquanto que FERNANDEZ *et al.* (2001) demonstraram que na composição do extrato de aspen (*Populus tremuloides*), além das

classes citadas anteriormente, podem ser encontrados terpenos, ésteres triterpênicos e flavonóides.

Os dados da Figura 28 ratificaram os resultados obtidos por IVTF e aqueles descritos na literatura para o extrato em DCM de *Eucalyptus* spp., confirmando a presença de ácidos graxos, como os ácidos palmítico, esteárico e oléico, além de alguns ésteres do ácido oléico. Dois ácidos terpênicos, com tempo de retenção de aproximadamente 30 min, também foram identificados como possíveis derivados dos ácidos abiético e pimárico, embora suas estruturas ainda não tenham sido elucidadas. A Tabela 3 relaciona os picos assinalados na Figura 28 com o tempo de retenção das substâncias às quais estão associados.

FIGURA 28. CROMATOGRAMA DO EXTRATO EM DCM DOS CAVACOS INDUSTRIAIS DE *Eucalyptus* spp.

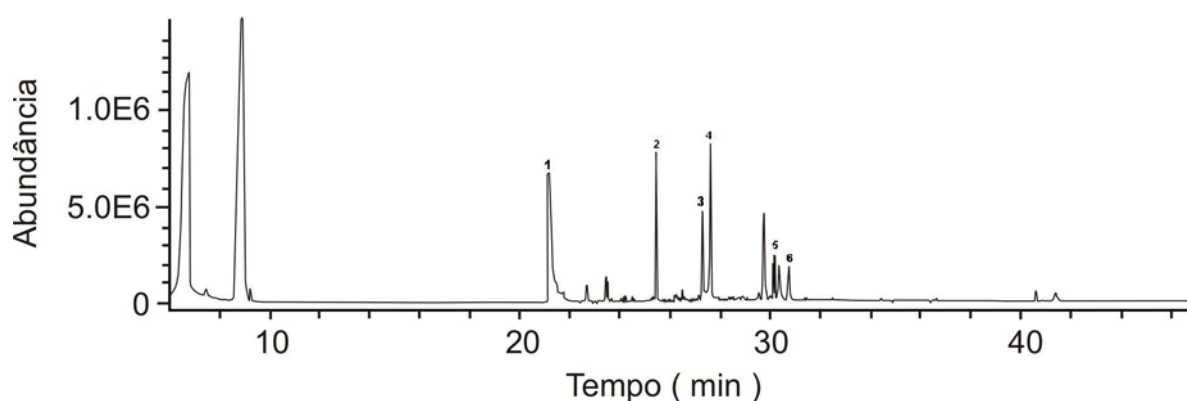


TABELA 3. COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR CG-EM NOS EXTRATOS EM DCM DOS CAVACOS INDUSTRIAIS DE *Eucalyptus* spp.

Pico	t _r (min)	Função orgânica	Fórmula provável	Provável composto
1	25,48	ácido graxo	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ácido palmítico
2	27,32	éster	-	éster do ácido oleico
3	27,55	ácido graxo	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	ácido esteárico
4	30,10	ácido terpênico	-	-
5	30,69	álcool terpênico	C ₂₇ H ₅₀ O	β-sitosterol

4.1.2 Polissacarídeos

Para a determinação dos teores de celulose, hemiceluloses e lignina da madeira, foram inicialmente utilizados métodos gravimétricos convencionais. Os resultados obtidos para os cavacos em estudo foram considerados equivalentes àqueles citados na literatura para o *E. grandis* (KIMO, 1986). No entanto, a somatória das principais frações analisadas, holocelulose, lignina, extrativos e cinzas, ultrapassa 100%, sendo de 108,3% para os cavacos industriais e 111,66% para o *E. grandis*. Esta extrapolação nos valores somativos se explica pela metodologia utilizada na preparação da holocelulose. Durante o processo oxidativo de obtenção da holocelulose, parte da lignina não é removida, da mesma forma que a α-celulose pode conter alguma

hemicelulose residual. Como estes materiais estão intrinsicamente associados na parede celular das células vegetais, conclui-se que a sua separação efetiva é dificilmente obtida pelos métodos gravimétricos convencionais (SJÖSTRÖM & ALÉN, 1999).

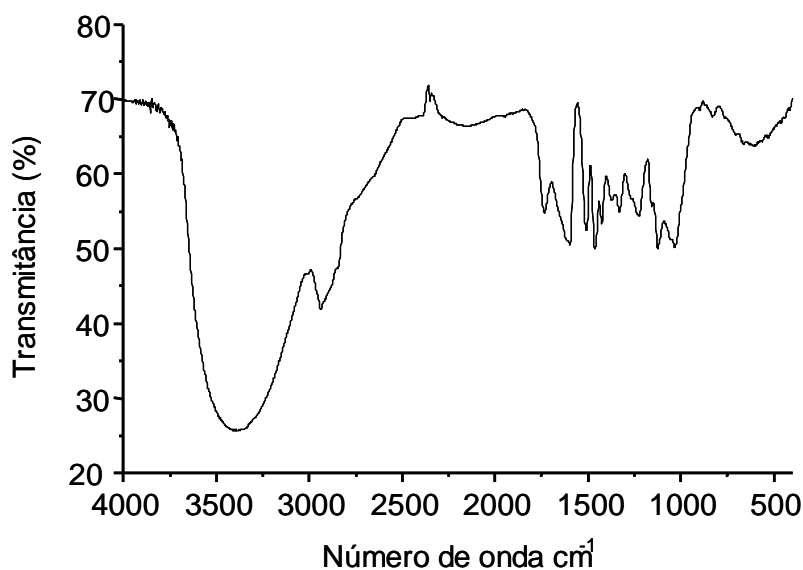
4.1.3 Ligninas

Os resultados encontrados para a lignina total (a partir da hidrólise de Klason), e para as ligninas solúvel e insolúvel em ácido, estão de acordo com os dados citados na literatura para o *E. grandis* (KIMO, 1986) e *E. urophylla* (LAMMI, 1999). No entanto, diferem em aproximadamente 25% dos valores para lignina insolúvel determinado por MARQUES (1995) para o *E. urograndis*. Provavelmente, esta diferença é devida ao fato de que a lignina solúvel em ácido não foi quantificada nesses estudos.

Segundo FENGEL (1986) citado por MORAES (1992), a lignina obtida pela moagem da madeira em moinho de bolas, com posterior extração com dioxano:água (LMM ou lignina de madeira moída), é o material que melhor representa a lignina nativa, ainda que seu isolamento apresente um baixo rendimento. Portanto, a LMM foi isolada dos cavacos industriais e, como esperado, seu rendimento foi de apenas 1,6% em relação à massa seca de cavacos, o que corresponde a aproximadamente 5,5% da lignina total quantificada pelo método de Klason.

A Figura 29 mostra que o espectro de IVTF obtido para a LMM destes cavacos tem o perfil típico de ligninas, embora as bandas na região de impressão digital não estejam muito intensas.

FIGURA 29. ESPECTRO DE IVTF DA LMM DOS CAVACOS DE *Eucalyptus* spp.



Como referência para análise, a Tabela 4 apresenta as principais atribuições já realizadas para as bandas de absorção no IV de ligninas oriundas de madeiras moles e de madeiras duras (SCHULTZ & GLASSER, 1986; DAVIS *et al*, 1981; PECINA, 1982).

Na Figura 29 verifica-se uma absorção compreendida entre 1720-1690 cm^{-1} , característica de carbonilas não conjugadas, e um pico em 1655 cm^{-1} , característico de carbonilas conjugadas. Outras informações obtidas dessa figura são a absorção característica em 1327 cm^{-1} , que comprova a presença de anéis siringílicos, e a banda a 1275 cm^{-1} , que confirma a existência de anéis guaiacílicos. Constata-se ainda que as absorções em torno de 2900 e 1725 cm^{-1} estão bastante intensas. Esse fato pode ser atribuído à contaminação por substâncias alifáticas carboniladas, o que é muito comum no isolamento de ligninas de madeira moída.

TABELA 4. PRINCIPAIS ATRIBUIÇÕES PARA AS ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO DE LIGNINAS DE MADEIRAS DURAS

Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
3400	Grupos hidroxílicos
3000	C – H aromático
2936	C – H alifático
2850	C – H alifático
1720 – 1690	C = O não conjugada
1660 – 1650	C = O conjugada
1600	C – C de anéis aromáticos
1505 – 1510	C – C de anéis aromáticos
1470 – 1460	C – H de grupos metílicos
1430 – 1415	C – C de anéis aromáticos C – H de grupos metílicos
1330 – 1325	C – O de anéis siringílicos; OH de álcoois primários e secundários
1275	C – O de anéis guaiacílicos
1240 – 1230	C – O de anéis siringílicos; C – O de anéis guaiacílicos; C – O de fenóis
1140 – 1120	C – H de anéis guaiacílicos; C – H de anéis siringílicos
1085	C – O de álcoois secundários; C – O de éteres alquil-arila
1035 – 1030	C – O de éteres alquílicos; C – O de éteres alquil-arila; C – O de álcoois primários; C – H de anéis guaiacílicos
915 - 815	C – H de aromáticos

4.2 Estudo comparativo das polpas k_c e k_m

A Tabela 5 mostra os dados da análise química das polpas em estudo. Todos os valores foram obtidos em duplicata, não havendo erro superior a 2,5% entre eles. Dessa forma, os dados apresentados representam as médias aritméticas dos valores experimentais.

4.2.1 Extraíveis

Analisando-se os dados da Tabela 5, percebe-se que as polpas oriundas do processo kraft modificado (k_m) possuem maior quantidade de substâncias extraíveis. A polpa k_m pode ter apresentado uma maior quantidade de extraíveis devido a uma eventual ineficiência no processo de lavagem, pois a polpa em questão foi retirada da linha de processo da fábrica. Isso pode ocorrer porque a água, que é recirculada durante o processo, pode trazer consigo compostos que foram eliminados nas etapas posteriores. Esses compostos, parcialmente gerados por oxidação mediada pelos agentes de polpação e branqueamento, podem se depositar sobre as fibras tornando-se passíveis de extração com os solventes utilizados. Por outro lado, por ter sido uma amostra de processo, pequenos desajustes no controle de variáveis operacionais, como a temperatura e a concentração de álcali, podem ter comprometido a eficiência da extração. Na polpa obtida em laboratório, esses desajustes foram evitados porque o controle foi mais rigoroso e mediado por lavagens mais eficientes utilizando-se água limpa.

TABELA 5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS k_c e k_m

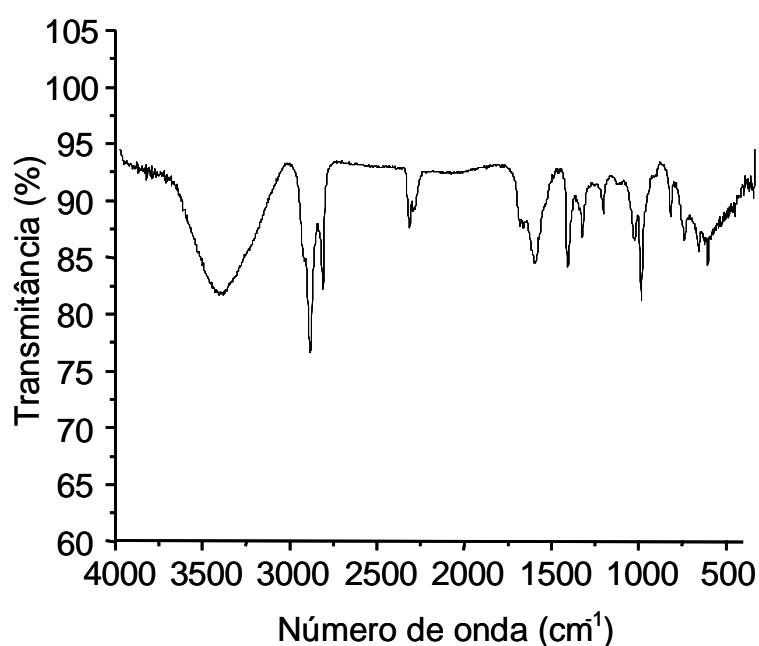
Análise	Polpas	
	k_c	k_m
Extraíveis em Etanol/Tolueno	2,65 ± 0,05	6,24 ± 0,15
Extraíveis em Diclorometano	1,14 ± 0,05	2,49 ± 0,08
Extraíveis em Éter	1,82 ± 0,05	1,87 ± 0,03
Extraíveis Totais*	4,51 ± 0,1	6,12 ± 0,11
Número <i>Kappa</i>	14,65	13,58
Viscosidade	13,0	21,5
Lignina Insolúvel	1,98 ± 0,04	1,96 ± 0,05
Lignina Solúvel	0,17 ± 0,01	0,13 ± 0,02
Lignina Total	2,15 ± 0,04	2,09 ± 0,04
Holocelulose	91,99 ± 0,17	87,44 ± 0,11
Hemicelulose A	5,24 ± 0,22	4,73 ± 0,20
Hemicelulose B	7,08 ± 0,03	6,40 ± 0,05
Hemicelulose Total	12,32 ± 0,23	11,13 ± 0,21
α -Celulose	81,35 ± 0,27	80,79 ± 0,27

* referente à extração seqüencial da madeira com diclorometano, etanol/tolueno e etanol.

Os espectros de IVTF, obtidos para os extratos etéreos das polpas k_c e k_m , apresentaram a ocorrência dos mesmos grupos funcionais, embora com intensidades diferentes (Figuras 30 e 31). A ocorrência de bandas de absorção em 1045 cm^{-1} (hidroxilas primárias), 1085 cm^{-1} (hidroxilas secundárias), 1463 cm^{-1} (grupos

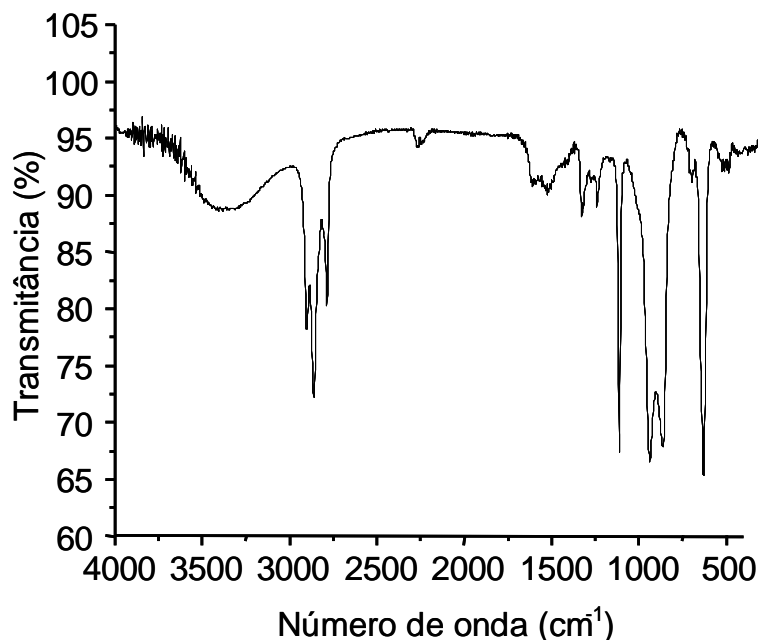
metilênicos), 1733 cm^{-1} (carbonilas não conjugadas), 2850 cm^{-1} (grupos metilênicos), 2920 cm^{-1} (grupos metílicos) e 3430 cm^{-1} (hidroxilas associadas) sugere a presença de ésteres alifáticos e/ou álcoois primários e secundários.

FIGURA 30. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_c EM ÉTER DE PETRÓLEO



A ocorrência destes grupos funcionais no extrato etéreo sugere a presença de compostos formados durante o processo de polpação, que podem incluir ácidos orgânicos, compostos polihidroxilados e carboidratos hidrossolúveis associados ou não a agliconas.

FIGURA 31. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_m EM ÉTER DE PETRÓLEO



A análise por IVTF dos extrativos em DCM de ambas as polpas (Figuras 32 e 33) demonstrou novamente a presença de compostos de baixa polaridade. Este fato pode ser confirmado pela identificação das deformações axiais de C-H em CH₂ e CH₃ (2940 e 2880 cm⁻¹), deformações axiais de C=O, C-O e O-C=O em ésteres (1747, 1290 e 1196 cm⁻¹), deformações angulares simétricas de C-H em CH₂ e CH₃ (1474 e 1379 cm⁻¹) e deformação angular assimétrica de C-H em CH₂ (721 cm⁻¹). A ocorrência de bandas de hidroxilas no espectro (deformação axial de O-H associado em 3350 cm⁻¹, deformação axial de C-OH em 1050 cm⁻¹, além do conjunto de bandas centradas na região de 1360 cm⁻¹, que podem ser atribuídas à deformação angular de O-H no plano) também sugere que compostos policíclicos hidroxilados (*e.g.*, álcoois terpênicos) podem ter contribuído com o perfil espectral observado.

FIGURA 32. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_c EM DICLOROMETANO

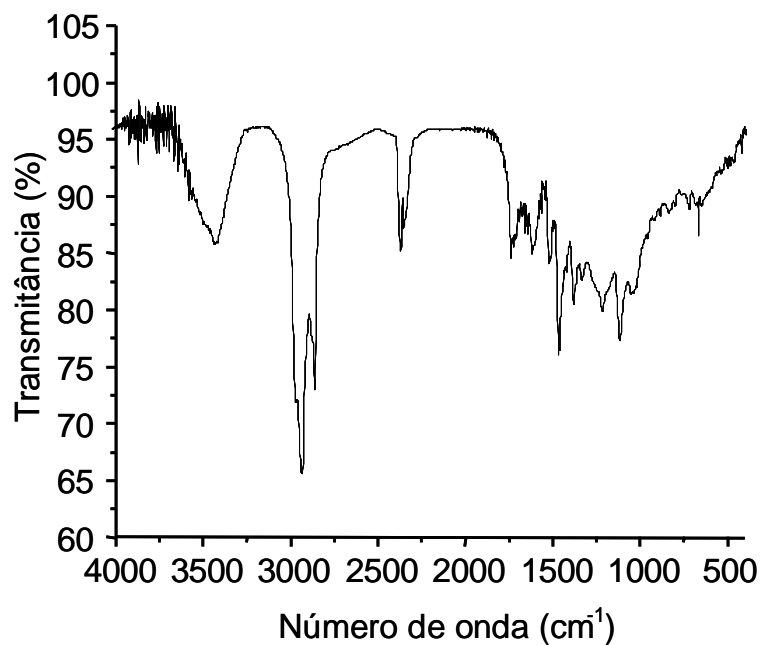


FIGURA 33. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_m EM DICLOROMETANO

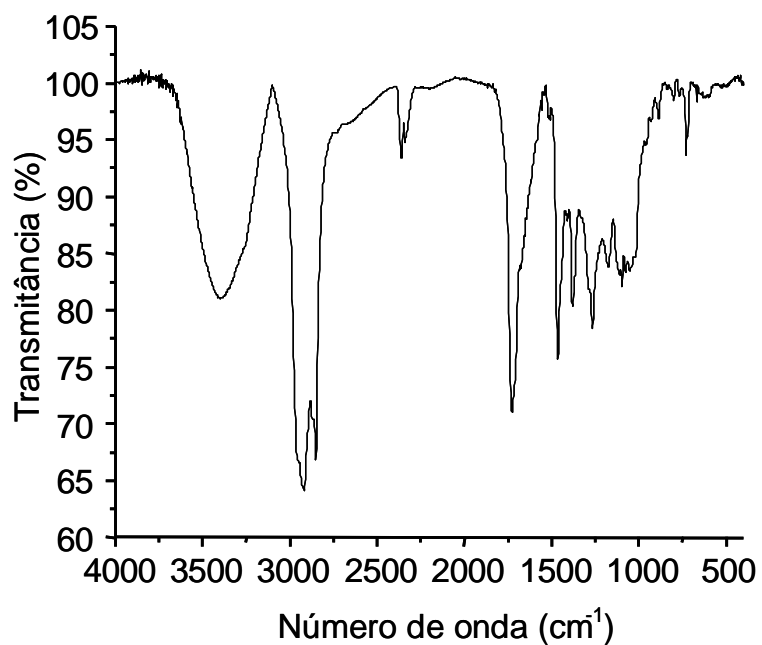
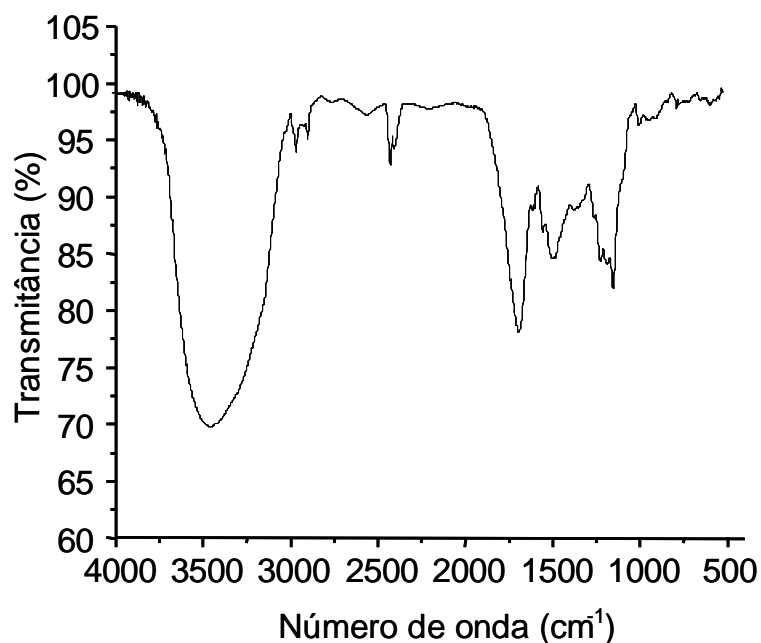
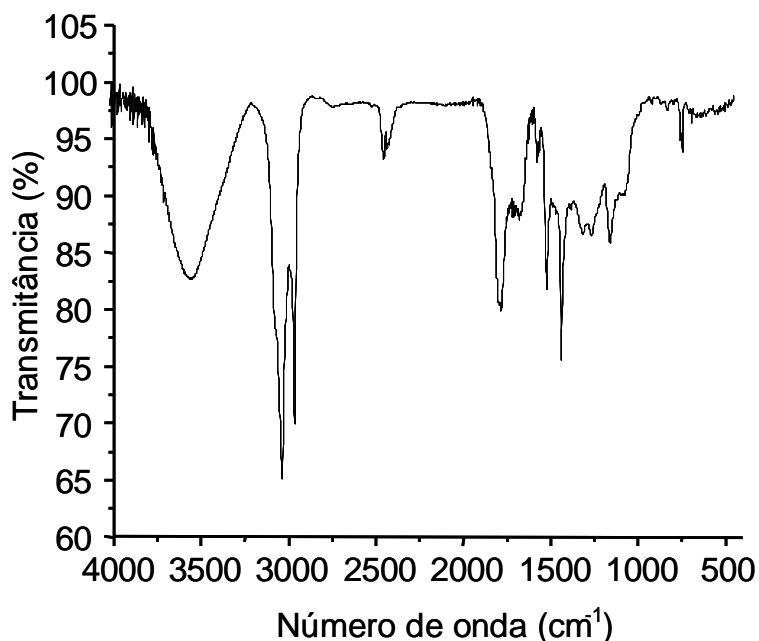


FIGURA 34. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_c EM ETANOL-TOLUENO



Os espectros dos extrativos obtidos em etanol:tolueno (Figura 34 e 35) apresentaram bandas características de compostos cíclicos, onde verificou-se fortemente a presença de hidroxilas primárias e secundárias (1050 e 1150 cm^{-1}), substituintes alquila dos tipos CH, CH₂ e CH₃ (2980 , 2940 e 2880 cm^{-1}) e vibrações esqueléticas de compostos policíclicos (1640 - 1650 cm^{-1}). Além disso, a forte intensidade da banda em 3375 cm^{-1} , característica de OH associada, juntamente à banda em 1720 cm^{-1} , denotam a presença de ácidos carboxílicos e/ou ácidos fenólicos.

FIGURA 35. ESPECTRO DE IVTF DOS EXTRAÍVEIS DA POLPA k_m EM ETANOL-TOLUENO



Os extratos em éter de petróleo (Figura 30), DCM (Figura 33) e em ET (Figura 35) da polpa k_m apresentaram espectros de IVTF relativamente análogos aos extratos isolados diretamente da madeira de *Eucalyptus* spp. (Figuras 25, 26 e 27). Já os espectros correspondentes à polpa k_c apresentaram-se consideravelmente distintos, sugerindo a ocorrência de uma maior reatividade no licor de cozimento do processo kraft convencional, em relação ao kraft modificado (MCC). Esta observação estaria de acordo com o procedimento utilizado para a produção da polpa k_c , pois o processo convencional exigiu uma severidade maior para que o produto atingisse um número *kappa* equivalente ao obtido para a polpa k_m .

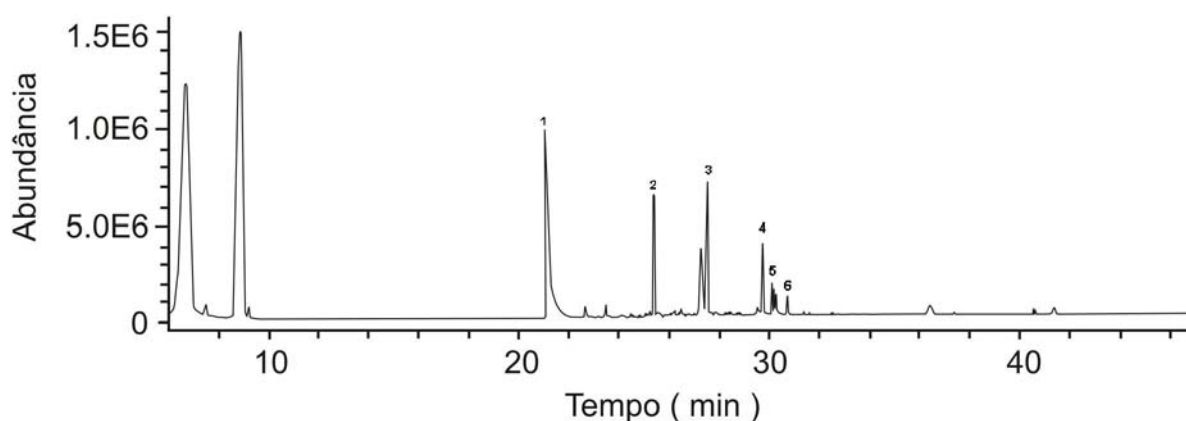
É interessante observar que ambas as polpas apresentaram teor de extraíveis em éter pelo menos 15 vezes superior ao inicialmente detectado nos cavacos *in natura*, independentemente do processo utilizado para sua produção (kraft convencional ou kraft MCC) (Tabela 4). Portanto, a polpação parece ter favorecido a geração e acúmulo de sub-produtos passíveis de extração em éter de petróleo, tais como estruturas fenólicas, compostos carbonilados e substâncias furânicas derivadas da degradação e/ou desidratação de carboidratos. Porém, a natureza química dos componentes destes extratos foi aparentemente distinta, conforme sugere a interpretação dos espectros das Figuras 28, 29 e 30. Esta mesma observação pode ser aplicada para os extratos em DCM e ET da polpa k_m , cujos teores foram 2,5 e 5,5 vezes superiores aos observados nos cavacos de *Eucalyptus* spp. (Tabela 4). No caso das polpas k_c , o teor de extraíveis em DCM foi apenas 2,5 vezes maior do que o detectado nos cavacos, enquanto que o teor de extraíveis em ET manteve-se constante.

Os extratos em DCM e etanol:tolueno das polpas k_c e k_m foram então sililados com BSTFA e/ou metilados com diazometano para posterior análise por CG-EM. Estudos realizados por Cruz *et al.* (2003) demonstraram a presença de ácidos graxos que já haviam sido detectados na madeira além de hidrocarbonetos que provavelmente foram gerados durante o processo de polpação. Em outro estudo, Kostamo *et al.* (2004) detectaram a presença de ácidos resinosos, ácidos graxos saturados e insaturados, além de álcoois triterpênicos e esteróis. Estes trabalhos confirmam os dados obtidos por Gutiérrez *et al.* (2001) para polpas kraft de eucalipto.

As amostras sililadas dos extratos em DCM apresentaram praticamente o mesmo perfil cromatográfico para ambas as polpas k_c e k_m (Figura 36). A análise

demonstrou a presença majoritária de ácidos orgânicos, além de dois possíveis derivados de terpênicos ($tr = 30,121$ e $tr = 30,712$) ainda não identificados. A Tabela 6 relaciona os picos assinalados na Figura 36 com o tempo de retenção das substâncias às quais estão associados, pode-se perceber a predominância de ácidos graxos o que reforça os dados obtidos por IVTF e confirma os dados da literatura .

FIGURA 36. CROMATOGRAMA DOS EXTRATOS EM DICLOROMETANO DAS POLPAS KRAFT



Os extratos em etanol:tolueno (ET) das polpas k_c e k_m apresentaram perfis bastante diferentes entre si, como pode ser observado nas Figuras 32 e 33, respectivamente. O extrato da polpa k_c permitiu a identificação de um maior número de compostos orgânicos (Figura 37), em sua maioria ácidos graxos, como está evidenciado na Tabela 7, o que justificaria a presença, na análise por FTIR, de bandas intensas de deformação axial de C=O e de C-H em CH₂ e CH₃. No entanto, a complexidade desses extratos e a falta de padrões adequados para a análise cromatográfica fizeram com que alguns componentes não pudessem ser identificados até o momento. Já a polpa k_m apresentou um menor número de componentes no

extrato ET, como mostra a Tabela 8, em sua maioria ésteres de cadeia longa (Figura 38). O composto identificado como etil-*p*-toluenosulfonato, que não pode ser considerado um extrativo, pode ter sido um composto formado durante o próprio processo de polpação, em virtude da alta sulfidez do meio reacional. No entanto, da mesma forma que para os extratos da polpa k_c , alguns componentes no ET não puderam ser identificados.

FIGURA 37. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA O EXTRATO EM ETANOL-TOLUENO DE DA POLPA k_c

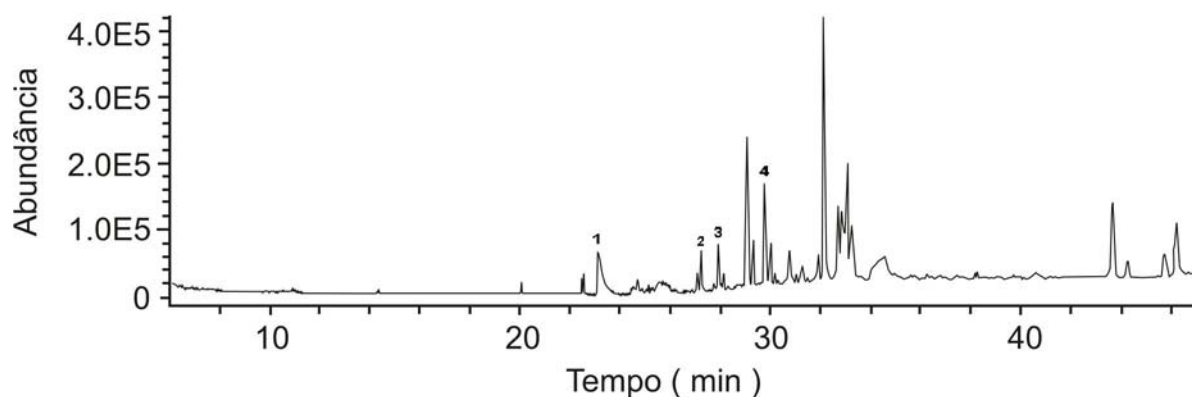


FIGURA 38. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA O EXTRATO EM ETANOL-TOLUENO DE DA POLPA k_m

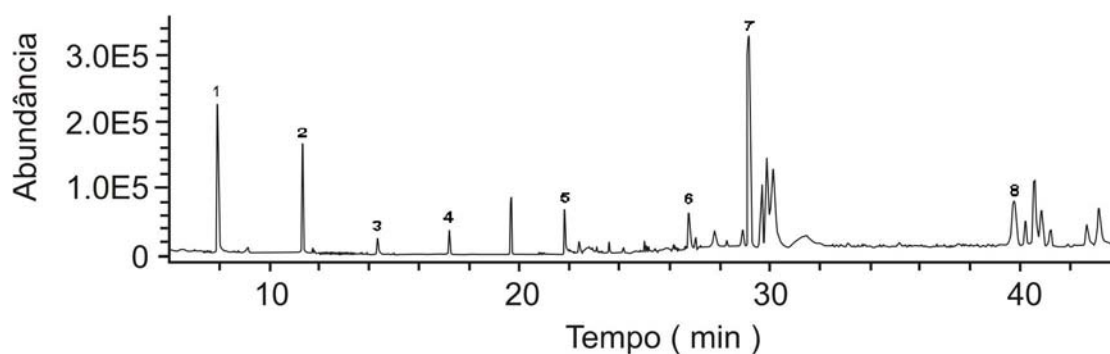


TABELA 6. COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR CG-EM NOS EXTRATOS EM DICLOROMETANO DAS POLPAS KRAFT

Pico	t _r (min)	Função orgânica	Fórmula provável	Possível composto
1	21,205	éster	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	Oleato de metila
2	25,504	ácido graxo	C ₁₆ H ₃₃ O ₂	Ácido palmítico
3	27,573	ácido graxo	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	Ácido esteárico
4	29,714	ácido terpênico	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	ácido abiético
5	30,121	ácido terpênico	-	-
6	30,712	álcool terpênico	C ₂₇ H ₅₀ O	β-sitosterol

TABELA 7. COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO EXTRATO EM ETANOL-TOLUENO DA POLPA k_c POR CG-EM

Pico	t _r (min)	Função orgânica	Fórmula provável	Possível composto
1	7,909	ácido carboxílico	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	ácido m-etil-tereftálico
2	11,311	éster graxo	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	oleato de metila
3	14,295	éter	C ₂₃ H ₄₈ O ₂	glicol-éter
4	17,167	carboidrato	C ₆ H ₆ O	hexose
5	21,795	ácido carboxílico	C ₂₆ H ₂₄ O ₄	ácido 2H-1-benzopiran-3
6	26,765	éster graxo	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	éster metílico do ácido 8-octodecenóico
7	29,713	álcool terpênico	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	-
8	39,821	terpeno	C ₂₈ H ₄₄ O ₂	-

Os resultados obtidos nos ensaios de CG-EM apresentaram-se de acordo com os dados da literatura citados anteriormente e percebe-se uma predominância de ácidos graxos que são potenciais de incrustações podendo causar os chamados pitch que se acumulam no processo.

TABELA 8. COMPOSTOS IDENTIFICADOS NO EXTRATO EM ETANOL-TOLUENO DA POLPA k_m POR CG-EM

Pico	t_r (min)	Função orgânica	Formula provável	Possível composto
1	23,083	éster sulfônico	$C_9H_{10}O_2$	etil-p-toluenosulfonato
2	27,174	éster graxo	$C_{17}H_{36}O_2$	palmitato de metila
3	27,852	éster graxo	$C_{17}H_{36}O_2$	-
4	29,677	ácido carboxílico	$C_8H_{15}O_2$	ácido ciclopropanovalérico

4.2.2 Polissacarídeos

Os valores de α -celulose encontrados para as polpas em questão, respectivamente de 87,68 e 88,67%, estão um pouco acima daqueles encontrados na literatura, que são de aproximadamente 79% segundo DENCE & REEVE (1996). Isto confirma a hipótese de que, durante o processo de isolamento da α -celulose, parte das

hemiceluloses não são removidas e permanecem na polpa devido à própria natureza da agregação que apresentam com a celulose, na parede celular. Por outro lado, não houve qualquer diferença significativa entre os valores de α -celulose das polpas k_c e k_m , indicando que o processo MCC produz uma polpa de qualidade equivalente à polpa derivada do processo kraft convencional. No entanto, os teores de hemiceluloses (de 12,32 e 11,13%, respectivamente) estão abaixo dos 17% citados na literatura (DENCE & REEVE, 1996), o que pode significar que parte desse material foi solubilizado juntamente com a lignina a que está diretamente associado. A discreta diferença entre as polpas pode estar relacionada ao controle mais rigoroso do processo de produção de k_c . Um fato a ser observado é que, embora a madeira de *Eucalyptus* spp. possua maiores teores de hemicelulose A (como visto no estudo da madeira), isto se inverteu após a polpação, o que leva à conclusão de que após o processo de polpação, as xilanas que reprecipitaram sobre a fibra se tornaram menos solúveis em álcali e passaram a ser caracterizadas gravimetricamente como hemicelulose B.

A determinação da composição química dos carboidratos presentes nas duas polpas foi inicialmente realizada por cromatografia líquida (CLAE) no hidrolisado de Klason. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Baseando-se nessas informações, foi observado que o teor de carboidratos de ambas as polpas permaneceu relativamente inalterado durante os processos de polpação química. Porém, a coluna cromatográfica (Aminex HPX-87H) utilizada nesse estudo não permitiu qualquer resolução entre alguns dos principais componentes hemicelulósicos das polpas. Carboidratos como xilose, manose e galactose apresentaram o mesmo tempo de retenção e praticamente o mesmo fator de resposta,

quando analisadas isoladamente na forma de padrões. Portanto, para contornar esta limitação, o pico de xilose foi quantificado por padronização externa e usado para expressar o total de monossacarídeos derivados das hemiceluloses que foram liberados nos hidrolisados das polpas por hidrólise ácida. Desse modo, a análise somativa dos teores de glucana e hemiceluloses indicou que a polpa k_c possui 87% de holocelulose, enquanto que a polpa k_m possui 89% dessa mesma fração, o que confirma os dados apresentados na Tabela 4.

TABELA 9. COMPOSIÇÃO DOS CARBOIDRATOS PRESENTES NAS POLPAS k_c E k_m

Polpas	Composição (%)		
	Glucana	Hemiceluloses	HexA
k_c	73,45 (84,29)	13,34 (15,31)	0,38
k_m	73,53 (82,46)	15,18 (17,02)	0,50

A análise por cromatografia líquida indicou a presença de cerca de 5% de arabinose para a polpa k_m , enquanto que a polpa k_c apresentou-se destituída desse componente. Em virtude da importância deste fato, os monossacarídeos presentes nos hidrolisados de Klason foram derivatizados a acetatos de alditol e analisados por cromatografia de fase gasosa. Os resultados demonstraram que a polpa k_c é composta por 0,52% de arabinose, 13,8% de xilose, 2,45% de manose, 0,76% de galactose e

82,45% de glucose, enquanto que a polpa k_m contém 0,65% de arabinose, 16,18% de xilose, 2,26% de manose e 80,0% de glucose, respectivamente. Portanto, variações no processo de polpação não acarretaram variações significativas nos carboidratos presentes nas polpas e o resultado anômalo, detectado por CLAE na polpa k_m , foi provavelmente devido a algum componente do hidrolisado de Klason que apresentou o mesmo tempo de retenção da arabinose.

Sabe-se que madeiras duras como o *Eucalyptus* spp. contêm um alto teor de 4-*O*-metil-glucuronoxilanas e que as unidades de ácido 4-*O*-metil-glucurônico podem contribuir com até 5% de sua massa seca (CARVALHO, 1999). Estas unidades, durante o processo de polpação, são parcialmente convertidas no ácido hexenurônico (HexA) por desmetoxilação seguida de um rearranjo interno (Figura 23). Portanto, a ocorrência de altos teores de HexA em polpas kraft representa a extensão com que as hemiceluloses foram degradadas durante o processo. A análise cromatográfica dos HexA, na forma de ácido 2-furóico, demonstrou que este ácido insaturado está presente nas polpas k_c e k_m em concentrações da ordem de 0,38% (19,80 mmol/kg de polpa) e 0,5% (26,56 mmol/kg de polpa), respectivamente. A formação e a estabilidade do ácido hexenurônico é muito influenciada pelas condições de cozimento, em especial pela temperatura e pela carga alcalina (BUCHERT, 1995). Assim, pastas marrons obtidas sob diferentes condições de polpação (diferentes severidades) apresentam diferenças no conteúdo destes ácidos carboxílicos, o que justifica a presença de uma maior quantidade de HexA na polpa k_c em relação à polpa k_m .

Como a ligação glicosídica que ancora os HexA à hemicelulose residual é de natureza lábil ao ataque de ácidos minerais, o procedimento cromatográfico depende de uma etapa hidrolítica com ácido sulfúrico diluído cujo rendimento em ácido 2-furóico é de difícil determinação. Assim, não foi possível garantir que 100% dos HexA existentes nas polpas tenham sido liberados em solução mediante este tratamento. Apesar disso, o procedimento utilizado nesse estudo tem sido considerado como padrão para a análise destas estruturas em polpas celulósicas.

4.2.3 Grau de Polimerização e Viscosidade

A medida da viscosidade das polpas, realizada pelo método TAPPI T230-om 82, revelou que a polpa k_m apresenta valores de viscosidade 10,5% superiores ao da polpa k_c . O baixo valor de viscosidade da polpa k_c (19cP) foi atribuído a dois fatores: (a) a polpação convencional foi realizada sob maiores índices de severidade para que um número kappa próximo ao da polpa k_m pudesse ser atingido (portanto, o aumento da severidade do processo pode ter gerado uma despolimerização parcial dos polissacarídeos da madeira, especialmente as hemiceluloses) e (b) o processo modificado pode apresentar melhor seletividade e, conseqüentemente, preservar melhor os carboidratos da madeira. Para melhor investigar a natureza dessas variações em viscosidade, foi determinado o grau de polimerização (GP) das polpas através do método de cromatografia em permeação de gel (CPG). O tricarbamilato de celulose foi utilizado como derivado solúvel para a determinação cromatográfica da distribuição

em massas moleculares devido a sua superioridade em relação a outros derivados, como o nitrato de celulose (VALTASAARI & SAARELA, 1975; RAMOS, 2001).

A Tabela 10 apresenta os valores médios de GP_M (média ponderada do GP da celulose) e GP_N (média aritmética do GP da celulose) das polpas k_m e k_c . Interessantemente, apesar das diferenças observadas entre as suas viscosidades, as polpas k_m e k_c apresentaram valores de GP_M praticamente iguais. Todavia, ao serem analisados os perfis de distribuição cromatográfica da Figura 39, foi possível perceber que o pico principal do cromatograma da polpa k_c está deslocado para a esquerda, ou seja, para a região de menor massa molecular, o que justifica a sua menor viscosidade. Por outro lado, a polpa k_m apresentou polidispersidade maior e o pico majoritário de sua distribuição cromatográfica (pico 1) mostrou-se deslocado para a direita, justificando a sua maior viscosidade. Além disso, a polpa k_m se caracterizou pela presença um teor ligeiramente maior de oligômeros de menor massa molecular, verificado pela ocorrência de um pico secundário (pico 2) com GP_M em torno de 137 unidades equivalentes de AnGlc (Figura 39, Tabela 10). Esta propriedade também deve ter contribuído para a observação de valores maiores de viscosidade, pois a presença de oligômeros na polpa (provavelmente hemiceluloses) confere a ela um maior grau de associação molecular, através do estabelecimento de interações intercadeia mais efetivas.

TABELA 10. GP_M E GP_N DAS POLPAS k_c E k_m, OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL

Polpas	GP_M	GP_N	Polidispersidade
k_c	1939	287	6,75
k_m	1936	238	8,12
k_m (pico1)	2590	1022	2,53
k_m (pico 2)	137	97	1,58

4.2.4 Ligninas

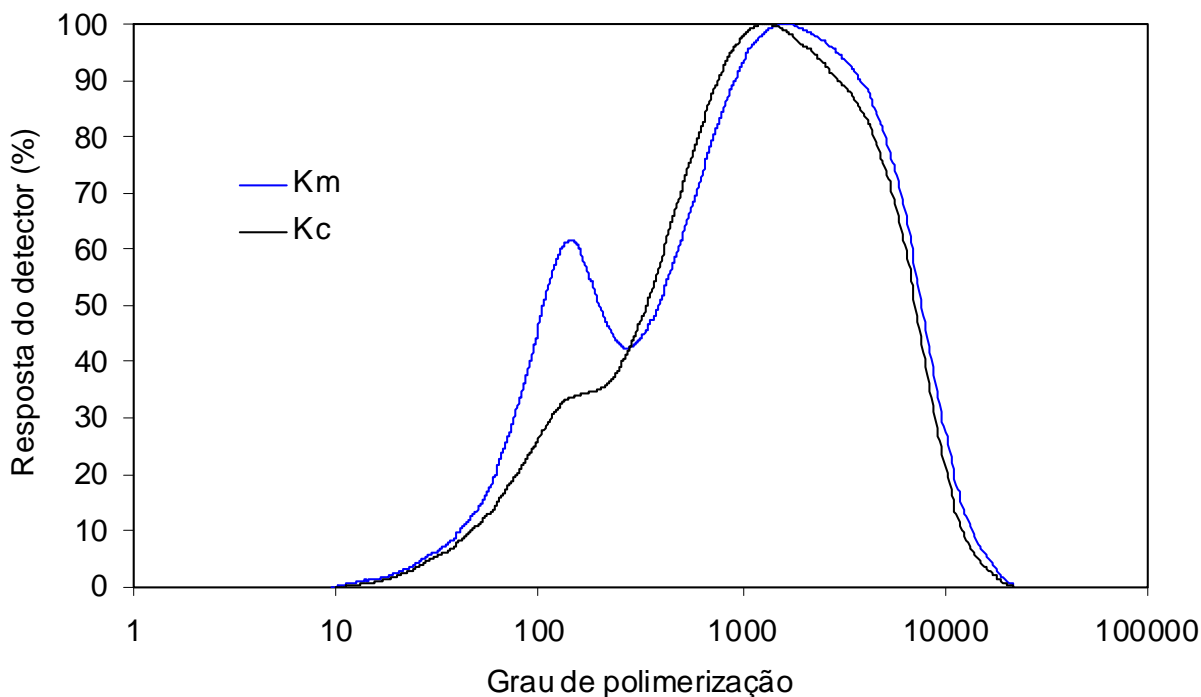
O teor de lignina presente nas amostras foi determinado através da metodologia de Klason para ligninas solúveis e insolúveis em ácido. As polpas k_c e k_m apresentaram um teor de lignina insolúvel em ácido (lignina de Klason) da ordem de 1,98 e 1,96%, respectivamente, enquanto que lignina solúvel em ácido correspondeu a 0,17 e 0,13% da massa seca dessas mesmas polpas. Tais valores correspondem a teores praticamente equivalentes de lignina total em cada uma das polpas, ou seja, de 2,15 e 2,19%, respectivamente. Como a literatura não traz registros similares para o teor de lignina total em polpas kraft, nossos resultados foram comparados aos valores teóricos determinados a partir do número kappa (k), conforme a Equação 9 proposta por SILVA (1995).

$$L = -0,1270 + 0,1054.k \quad (\text{Equação 9})$$

Esta equação forneceu um teor de lignina insolúvel em ácido (L) de 1,41 e 1,30% para as polpas k_c e k_m , respectivamente, o que reitera a correspondência que existe entre o número *kappa* e o teor de lignina residual de polpas kraft. No entanto, houve uma pequena diferença entre os valores teórico e experimental, que foi atribuída a erros eventualmente cometidos durante a condução dos ensaios de hidrólise ácida.

A lignina isolada por acidólise em dioxano:HCl é considerada como representativa da lignina residual presente em polpas, embora pequenas mudanças ainda possam ocorrer durante o processo de isolamento. Por essa razão, este procedimento analítico foi empregado sobre as polpas k_c e k_m .

FIGURA 39. GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DAS POLPAS k_m E k_c , DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DO MATERIAL CARBAMILADO



As ligninas isoladas das polpas k_c e k_m tiveram um rendimento de 8,69 e 9,72% em relação ao teor de lignina residual estimado pelo método de Klason, respectivamente. As Figuras 40 e 41 mostram os espectros de IVTF obtidos para as ligninas residuais das polpas k_c e k_m , após este processo de extração. O espectro da polpa k_c apresenta um alargamento considerável da banda em 3300 cm^{-1} , demonstrando que a amostra possui associações na região de OH. Além disso, os picos em 2938 cm^{-1} e 2980 cm^{-1} caracterizam a presença de compostos alifáticos, provavelmente carboidratos, que representam os principais contaminantes da lignina obtida por esta metodologia. A região da impressão digital de ligninas está bem caracterizada pelas bandas em 1600 e 1500 cm^{-1} , cuja equivalência nas intensidades de absorção evidenciam a presença de esqueleto aromático, enquanto que a absorção compreendida entre 1720 - 1690 cm^{-1} caracteriza a presença de carbonilas conjugadas. A presença de anéis siringílicos na estrutura é confirmada pela absorção em 1327 cm^{-1} e, a de anéis guaiacílicos, pela banda em 1275 cm^{-1} .

O espectro obtido para a lignina da polpa k_m demonstrou que esta lignina encontra-se bastante modificada, sendo, inclusive, difícil a identificação dos picos que caracterizam este tipo de macromolécula. Além disso, essa lignina apresenta considerável contaminação com outras substâncias, que podem ser extraíveis residuais, compostos alifáticos ou mesmo resíduos de carboidratos, conforme sugerem os picos em 2845 cm^{-1} , 2905 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} e 1066 cm^{-1} , respectivamente.

FIGURA 40. ESPECTRO DE IVTF DAS LIGNINAS ISOLADAS DA POLPA k_c COM DIOXANO:HCl

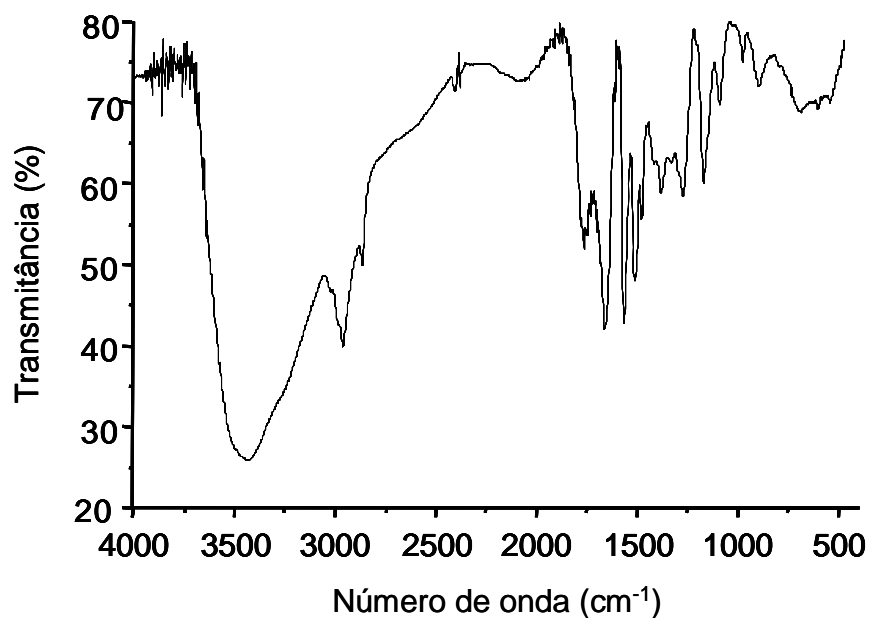
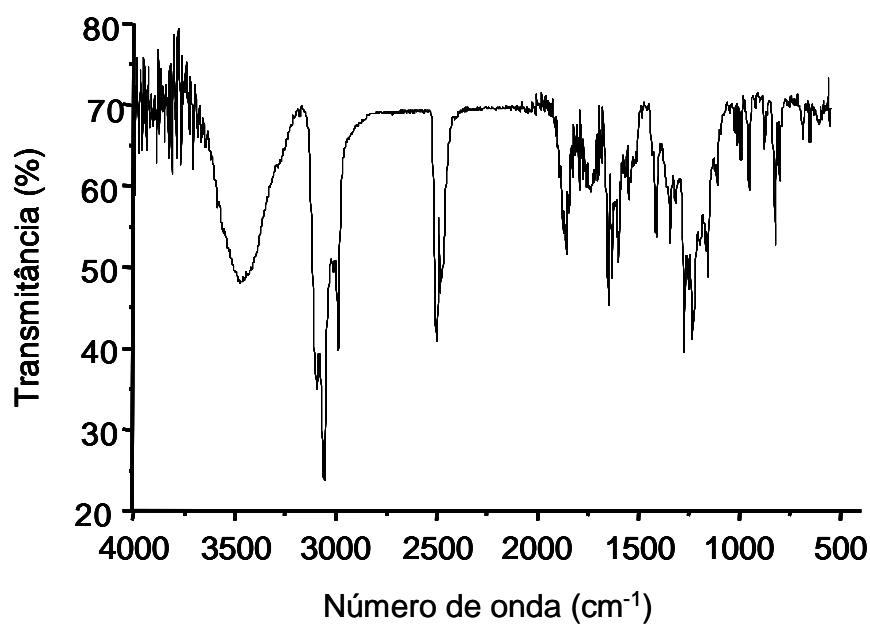


FIGURA 41. ESPECTRO DE IVTF DAS LIGNINAS ISOLADAS DA POLPA k_m COM DIOXANO:HCl



Com o objetivo de enriquecer a investigação das propriedades das ligninas k_m e k_c e de avaliar, mesmo que indiretamente, os seus graus de condensação, as ligninas foram submetidas à análise térmica. Inicialmente, foi observado que todos os eventos de perda de massa, caracterizados por análise termogravimétrica diferencial (DTG), foram acompanhados por reações de transformação cuja detecção foi simultaneamente realizada por calorimetria de varredura diferencial (DSC) (Figura 42). Dada a natureza deste método analítico e a heterogeneidade inerente ao material da análise, tais reações de transformação provavelmente envolveram uma grande variedade de fenômenos desde a perda de água (à temperaturas em torno de 100°C), até reações de cunho degradativo como rearranjos estruturais, pirólise, condensação, hidrólise e fragmentação. Porém, dada a correspondência quase direta entre os dados de DTG e de DSC, a discussão apresentada abaixo foi direcionada à ocorrência de reações de fragmentação e condensação, embora outros fenômenos possam ter sido eventualmente envolvidos durante processo de perda de massa.

Analisando-se os gráficos da Figura 42, percebe-se que não foi possível eliminar totalmente a umidade das ligninas k_c e k_m , que apresentaram perdas de massa de 7,4 e 12,1% abaixo de 120°C , respectivamente. Estes dados confirmam as suspeitas de que as amostras continham umidade, como sugerido pelos espectros de IVTF.

O perfil de DSC da lignina residual, obtida da polpa k_c , indicou que a fragmentação da macromolécula ocorreu em duas faixas distintas de temperatura (330°C e 460°C , respectivamente). Entretanto, ao modificarmos o processo de polpação, a lignina obtida (lignina k_m) registrou uma temperatura média de fragmentação de 474°C . Portanto, o deslocamento do perfil de fragmentação para

picos centrados a uma temperatura maior foi uma clara indicação de que a lignina resultante do processo k_m , apesar de mais degradada, possui uma estrutura mais compacta, aparentemente mais homogênea, cuja degradação térmica requer exposição à temperaturas superiores do que aquelas requeridas pela lignina do processo k_c .

Estes fatos sugerem que a lignina k_m possui um maior grau de condensação do que a lignina k_c que, provavelmente, também apresenta um maior teor de oxigênio do que a anterior. Em outras palavras, o aumento na ocorrência de fenômenos de transformação à temperaturas superiores a 450°C sugere um aumento na contribuição percentual de ligações químicas mais recalcitrantes na estrutura da lignina, ou seja, um aumento no grau de condensação da lignina obtida do processo k_m .

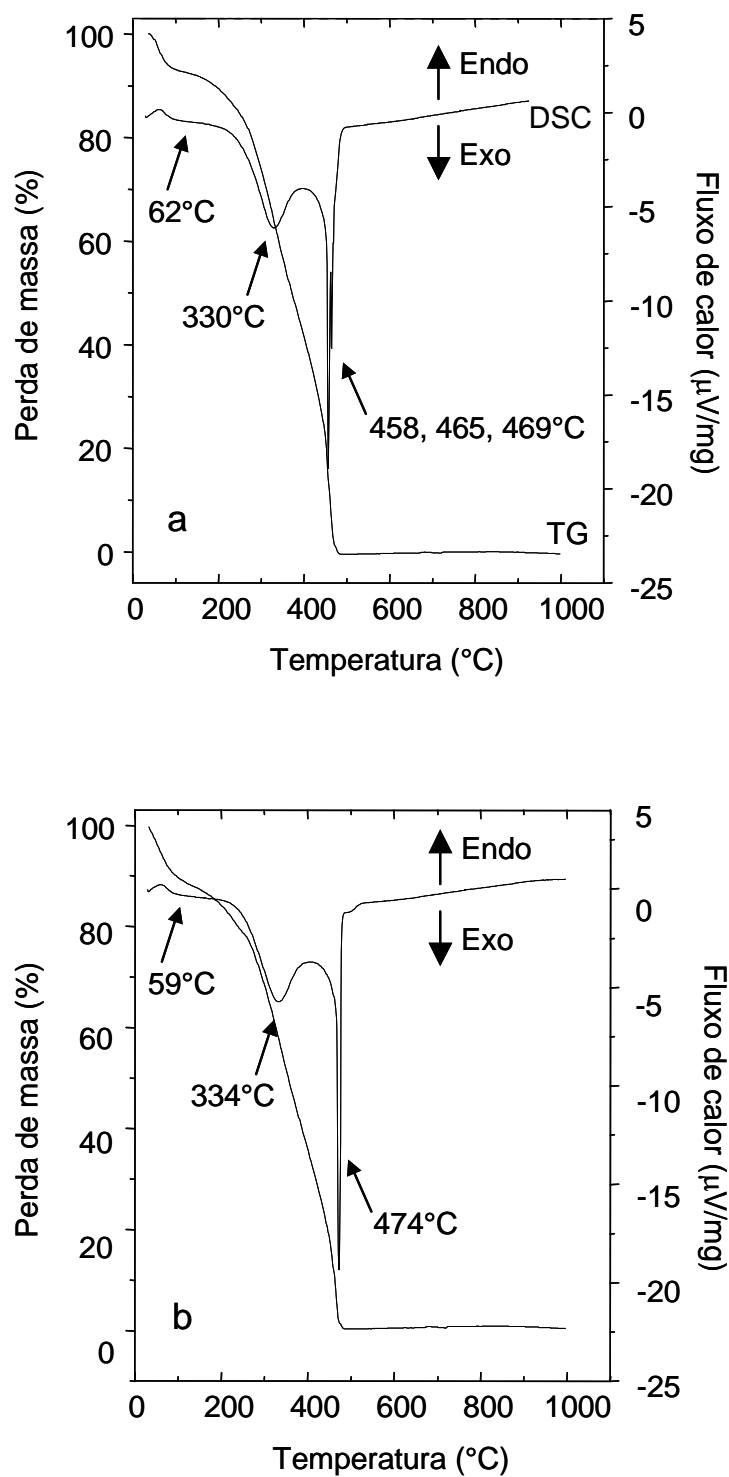
Foi também possível observar que a lignina da polpa k_m apresenta um maior teor de resíduo fixo, de 2,7%, contra apenas 0,4% da polpa k_c , indicando que a amostra reteve uma quantidade maior de substâncias inorgânicas.

As ligninas isoladas das polpas kraft por acidólise também foram submetidas à análise estrutural pelo método do DFRC (LU & RALPH, 1997), cujos resultados permitem comprovar a ocorrência de sub-estruturas do tipo β -O-4.

Os resultados da Tabela 11 demonstraram que a lignina originada da polpa k_m não apresenta teor detectável de monômeros derivados de ligações β -O-4. Por outro lado, a lignina derivada da polpa k_c apresenta um teor de aproximadamente 2,39% desses monômeros, o que representa cerca de 20% das sub-estruturas β -O-4 presentes na LMM dos cavacos *in natura*. É interessante observar que unidades siringílicas predominam na estrutura da LMM, o que está naturalmente relacionado à origem dessa amostra de lignina (*Eucalyptus* spp.). Porém, esta tendência se inverteu após o

processo de polpação, pois a lignina da polpa k_c apresentou predominância de unidades guaiacílicas.

FIGURA 42. ANÁLISE TÉRMICA (TG-DSC) DAS AMOSTRAS DE LIGNINA k_c E k_m OBTIDAS EM DIOXANO:HCl



A Figura 43 apresenta os cromatogramas dos produtos obtidos após o DFRC das amostras de lignina, confirmando os dados apresentados na Tabela 11. Estes resultados evidenciam que a lignina oriunda da polpa k_c parece ter sido menos degradada, e que o cozimento contínuo modificado (processo MCC) apresentou uma maior seletividade, gerando uma lignina bastante fragmentada, em que ligações carbono-carbono do tipo β -5, β - β e 5-5' (bifenílicas) devem predominar

TABELA 11. RENDIMENTOS DOS MONÔMEROS PRINCIPAIS FORMADOS DURANTE A REAÇÃO DE DFRC

Amostra	Rendimento dos monômeros principais (%)				
	Gc	Gt	Sc	St	Total
LMM	0,71 ± 0,03	4,51 ± 0,11	0,83 ± 0,02	5,80 ± 0,11	11,85 ± 0,02
Lignina k_c	0,28 ± 0,03	1,04 ± 0,19	0,38 ± 0,01	0,69 ± 0,02	2,39 ± 0,20
Lignina k_m	nd	nd	nd	nd	nd

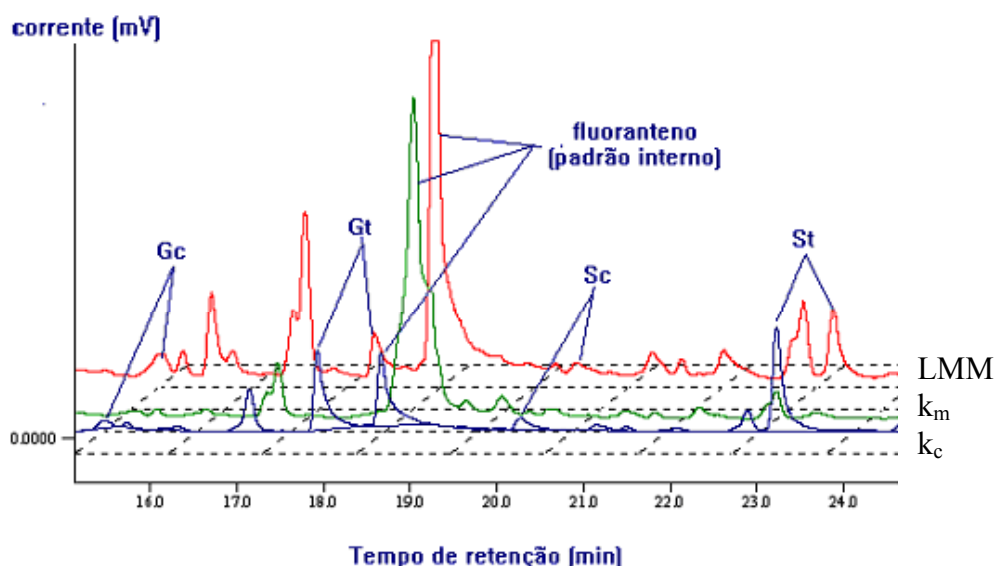
Gc, diacetato de guaiacila – *cis*; Gt, diacetato de guaiacila – *trans*; Sc, diacetato de siringila – *cis*; St, diacetato de siringila – *trans*; nd = não detectado
LMM, lignina de madeira moída isolada de *Eucalyptus* spp.

O efeito do tipo de polpação sobre a massa molar aparente das ligninas residuais foi determinado por cromatografia de permeação em gel (CPG) dos materiais acetilados. Poucos são os trabalhos publicados na literatura sobre a distribuição de massas molares de ligninas oriundas de madeiras tropicais (FAIX, 1980, 1981;

MORAIS, 1992; AMORIM, 2000). Em se tratando de ligninas residuais de polpas celulósicas, não há registro de nenhum trabalho na literatura especializada.

MORAIS (1992) demonstrou que a LMM de *E. grandis* possui M_N de 2,13 kDa e M_M de 82 kDa. Portanto, valores inferiores a estes são esperados para ligninas residuais de *Eucalyptus* spp., devido aos efeitos do processo de polpação.

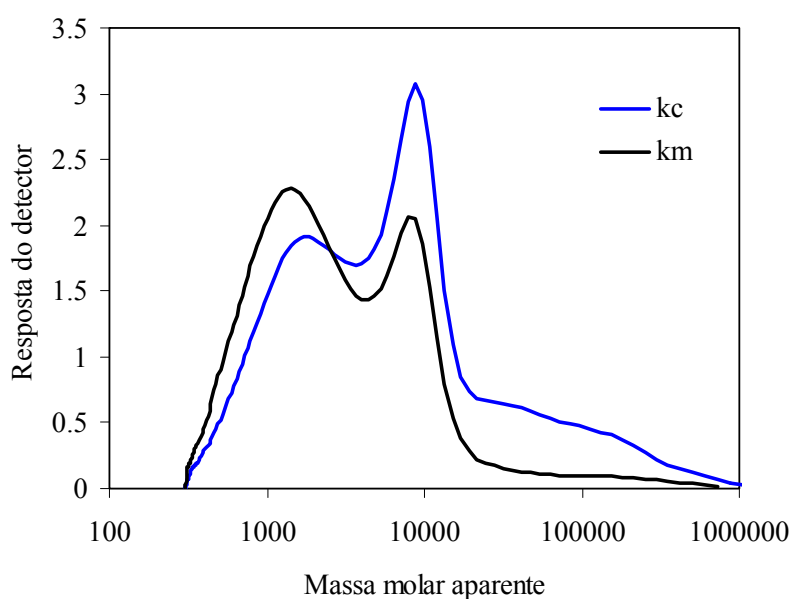
FIGURA 43. CROMATOGRAMAS DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DFRC DAS AMOSTRAS DE LIGNINA (VER LEGENDA NA TABELA 10)



A distribuição em massas molares de cada fração encontra-se apresentada na Figura 44 e os resultados em M_M e M_N estão descritos na Tabela 12. Embora muito elucidativa, essa análise tem o inconveniente de que ligninas residuais, tais como as envolvidas neste estudo, apresentam baixa solubilidade em tetrahydrofurano (THF) que, comumente, é empregado como fase móvel para a análise cromatográfica. Para resolver este problema, as ligninas k_c e k_m foram acetiladas exaustivamente e, apesar da reação não ter apresentado um rendimento muito alto, o produto adquiriu boa

solubilidade em THF. Portanto, os resultados desta análise devem ser interpretados como relativos e correspondentes à massa molar aparente das ligninas residuais, pois dizem respeito ao comportamento hidrodinâmico da lignina acetilada e foram calculados contra uma curva de calibração baseada em padrões monodispersos de poliestireno.

FIGURA 44. DISTRIBUIÇÃO EM MASSAS MOLARES APARENTES DAS LIGNINAS k_c E k_m , OBTIDA A PARTIR DE ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL



O significado físico das massas molares médias, sejam numéricas (M_N) ou ponderadas pelas massas (M_M), é muito importante. M_M é bastante sensível às espécies de massas molares elevadas, enquanto M_N é influenciado muito mais pela quantidade de moléculas. Por exemplo, se misturam massas iguais de moléculas com massas molares de 10000 e 100000 Da, tem-se, respectivamente, uma $M_N = 18200$ Da e uma

M_M 55000 Da para uma média aritmética real de 55000 Da. O baixo valor de M_N naturalmente reflete a presença, na massa total, de um número muito maior de moléculas, enquanto que o alto valor de M_M é decorrente do peso ponderal que moléculas de alta massa molar apresentam no cálculo da média (BILLMEYER, 1975; citado por MORAIS, 1992).

O perfil de eluição cromatográfica da lignina k_c apresentou uma grande polidispersidade, caracterizada pela existência de pelo menos três grupos de macromoléculas com massas molares distintas (Figura 44). Deles, percebe-se que o pico mais intenso corresponde a fragmentos de massa molar aparente (M_M) em torno de 32,0 kDa em média (pico 1), que incorpora um sub-grupo de macromoléculas de alta massa molar na forma de um ombro de maior polidispersidade (Tabela 11). A distribuição também apresenta um pico de 1,4 kDa em média (pico 2) que, juntamente com restante da distribuição, confere à lignina k_c uma M_M de 14,9 kDa em média. Estes dados sugerem que, apesar da severidade empregada no processo kraft convencional, fragmentos de lignina de alta massa molar ainda resistiram ao ataque dos agentes químicos de polpação, produzindo um material heterogêneo de natureza química complexa. Por outro lado, a polpação kraft MCC produziu uma lignina destituída da maior parte do componente de alta massa molar, anteriormente observado como majoritário na análise cromatográfica da lignina k_c (Figura 44). Esta lignina apresentou-se fundamentalmente composta por macromoléculas de M_M em torno de 1,4 kDa (pico 2), cuja distribuição apresentou um pico de menor intensidade em 18,8 kDa, análogo ao observado anteriormente na lignina k_c . Oligômeros (lignanas e oligolignóis resultantes de uma fragmentação extensiva da macromolécula), com M_M

inferior a 400-500 Da, não foram detectados como parte da distribuição (Tabela 11). Conclui-se, portanto, que a lignina residual, resultante do processo de polpação kraft (convencional ou não) corresponde, principalmente, a dois conjuntos de fragmentos (“clusters”) com massa molar aparente em torno de 18,8 e 1,4 kDa, e que a maior seletividade do processo MCC acarretou um maior acúmulo de fragmentos de menor massa molar cuja composição química centesimal ainda é parcialmente desconhecida. Tais resultados estão de acordo com o comportamento térmico da lignina k_m que, por análise termogravimétrica, apresentou maiores índices de homogeneidade e grau de condensação do que a lignina k_c .

TABELA 12. MASSA MOLAR APARENTE (M_N E M_M) DAS LIGNINAS ISOLADAS A PARTIR DAS POLPAS k_c E k_m

Ligninas	M_N	M_M	M_M/M_N
k_c	1552	14894	9,60
k_c (pico1)	8699	32064	3,70
k_c (pico 2)	943	1395	1,48
k_m	967	5043	5,21
k_m (pico1)	7968	18784	2,35
k_m (pico 2)	943	1388	1,47

A hidrólise e subsequente fragmentação da lignina durante o processo de polpação segue um mecanismo complexo de difícil interpretação experimental. Ao serem hidrolisadas, cadeias arilpropanóides, entrecruzadas de maneira aleatória em uma estrutura tridimensional e amorfa, podem destacar-se da macromolécula original formando estruturas independentes parcialmente modificadas, cuja solubilidade parcial em álcali acarreta fenômenos de reprecipitação sobre as fibras de celulose durante as etapas de lavagem e neutralização do meio. Espera-se, portanto, que a lignina residual derivada de processos mais seletivos apresente menor massa molar e maior grau de condensação, representado pela incidência de um maior número de ligações carbono-carbono e, eventualmente, por um menor teor de grupamentos metoxila e hidroxilas totais. Como sugerido acima, esta hipótese parece bastante coerente com os resultados de análise térmica e de DFRC apresentados pela lignina k_m , em comparação com a lignina k_c .

5 CONCLUSÃO

Os cavacos de *Eucalyptus* spp. apresentaram um teor de substâncias extraíveis em ET cerca de 48% inferior ao citada para o *E. grandis* (principal matéria-prima nacional para a produção de papel), o que pode ser considerado vantajoso para o processo de produção de celulose. Por outro lado, o teor de constituintes solúveis em água foi maior do que aqueles citados na literatura para *Eucalyptus* sp., sugerindo que o material em análise possui um maior teor de hemiceluloses lábeis.

Os dados de IVTF demonstraram, para os extratos obtidos em solventes orgânicos, a presença de grupos funcionais característicos de ácidos graxos, ésteres alifáticos e ácidos e/ou álcoois terpênicos. Estes resultados foram parcialmente confirmados pela análise por CG-EM do extrato obtido em DCM.

Os teores de celulose, hemiceluloses e lignina, determinados nos cavacos por métodos padronizados, mostraram-se de acordo com os dados da literatura e o fato da somatória de todos os componentes ter sido superior que 100% foi relacionado diretamente às limitações da metodologia empregada nos ensaios.

O teor de ligninas solúvel e insolúvel em ácido não apresentou variação significativa quando comparada aos dados da literatura. A LMM dos cavacos foi obtida com um rendimento de 5,5% em relação à lignina total, sendo que seu espectro de IVTF apresentou um perfil característico de ligninas técnicas.

A polpa k_m apresentou um teor de substâncias extraíveis em solventes orgânicos superior à polpa k_c , provavelmente devido ao acúmulo ocasionado pelas substâncias arrastadas pelas águas de lavagem do processo.

A caracterização, por IVTF, do extrato etéreo de ambas as polpas (k_c e k_m) apresentou basicamente os mesmos grupos funcionais, que sugeriram a presença de ésteres graxos e álcoois terpênicos. Já o extrato em DCM apresentou grupos característicos de ésteres graxos e álcoois polihidroxilados, enquanto que os espectros em ET denotaram a presença de ácidos graxos e terpênicos, o que foi confirmado pela análise por CG-EM.

A composição química determinada por CLAE não demonstrou grandes variações entre os carboidratos presentes nas polpas. A análise cromatográfica dos hidrolisados confirmou esta hipótese e indicou que a polpa k_c é composta por 0,52% de arabinose, 13,8% de xilose, 2,45% de manose, 0,76% de galactose e 82,45% de glucose, enquanto que a polpa k_m contém 0,65% de arabinose, 16,18% de xilose, 2,26% de manose e 80,0% de glucose. Por outro lado, o teor de ácidos hexenurônicos da polpa k_m foi 20% maior que o da polpa k_c , sugerindo que as hemiceluloses do tipo 4-*O*-metilglucuronoxilanas foram melhor preservadas pelo processo MCC.

A viscosidade da polpa k_m foi 10,5% superior à da polpa k_c , sugerindo que o processo modificado apresenta uma seletividade maior. No entanto, as medidas de GP_M de ambas as polpas não apresentaram diferenças significativas. Apesar disso, a distribuição cromatográfica da polpa k_m mostrou-se ligeiramente deslocada para a região de maiores massas molares, o que justificou os seus maiores índices de viscosidade.

As ligninas residuais obtidas das polpas k_c e k_m mostraram-se bastante diferentes entre si, sendo que, aparentemente, a lignina da polpa kraft convencional foi menos degradada do que aquela obtida a partir do processo modificado (processo kraft

MCC). Isto significa que, embora o processo MCC seja mais seletivo, sua lignina residual parece ser mais recalcitrante e/ou de maior complexidade química.

Os resultados encontrados neste estudo evidenciam a superioridade do processo kraft MCC em relação ao convencional. A maior preservação das hemiceluloses, evidenciada pela maior concentração de ácidos hexenurônicos, bem como a menor degradação da celulose, implicando em maiores graus de viscosidade, justificam a opção pelo emprego do cozimento contínuo modificado. No entanto, a lignina residual do processo modificado, embora esteja mais degradada, tem características mais recalcitrantes, o que pode implicar em maiores consumos de agentes químicos nas etapas subsequentes de branqueamento.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, H. S., **Biossíntese de Lignificação**, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro; Itaguaí, RJ, 1994.
- ADLER, E., Lignin chemistry: past, present and future, **Wood Sci. Technol.**, v.11, p.169, 1977.
- ALMEIDA, F.S., **Influência da Carga Alcalina no Processo de polpação Lo-Solids para Madeiras de Eucalipto**. Piracicaba: ESALQ - USP, 2003. 131p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Universidade de São Paulo, 2003.
- ATALLA, R. V.; ELLIS, J. D.; SCHROEDER, L. R., Some effects of elevated temperatures on the structure of cellulose and its transformation. **J. Wood Chem. Technol.**, v.4, 465-482, 1984
- ATTALA, R. H., The structure of native cellulose. In: PROCEEDINGS OF TRICEL SIMPOSIUM ON *Trichoderma reesei* CELLULASES AND OTHER HIDROLASES, 2., Helsinquia, 1993. **Anais...** Helsinquia: Foundation for Biotechnical and Industrial Fermentation Research, 1993. v.8, p. 281-290.
- BJÖRKMAN, A. apud LUNDQUIST, K., Isolation and purification: wood. In LIN, S.Y. & DENCE, C.W., **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin, Springer-Verlag, 1992. p. 63-70.
- BRACELPA, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- ([http//bracelpa.org.Br](http://bracelpa.org.Br))

- BROWNING, B. L., **Methods of Wood Chemistry**; Interscience Publishers, New York, 1967
- BUCHERT, J., TELEMAN, M., HARJUNPÄÄ, V., VUORINEN, T., VILKARI, L.,
Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulps. **Tappi J.**, v 78, n 11, p. 125-130, 1995.
- CARIOCA, J. O. B., ARORA, H. L., **Biomassa, fundamentos e aplicações tecnológicas**, São Paulo: Ed. UFC, 1984. 180 p.
- CARVALHO, M. G. V. S., **Efeitos das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***, Coimbra, 1999. 256 p. Tese (Doutorado) – Universidade de Coimbra.
- CHANG, H-m; COWLING, E.B.; BROWN, W.; ADLER, E.; MIKSHE, G. apud LUNDQUIST, K., **Isolation and purification: wood**. In LIN, S.Y. & DENCE, C.W., **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin, Springer-Verlag, 1992. p. 63-70.
- CHANG, R., **Análise dos compostos fenólicos da madeira do *E.grandis* e do *E. urophylla* do Triângulo Mineiro**. Uberlândia: UFU, 2000. 105p. Dissertação de Mestrado.
- COSTA, M. M., **Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa KRAFT-O₂ de Eucalipto**. Viçosa: UFV, 2001. 182p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- CRAMER, A. B., HUNTER, R. D., HIBBERT, H., **Contribution to characterisation of analytical and technical lignins**. (2) Physical-chemical and electron microscopical studies. J. Am. Chem. Soc., n.61, p.509, 1939.

CRUZ, M. P.; MALTHA, BARBOSA, C. R. A; L.C. de A.; GOMIDE, J.L.; MILANEZ, A. F., **Caracterização química do extrativo de *Eucalyptus* sp. visando o controle de “Pitch” na indústria de polpa de celulose.** In: XVII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Setembro, 2003. Anais... **Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Química**

CRUZ, M. P.; MALTHA, BARBOSA, C. R. A; L. C. de A.; GOMIDE, J.L.; MILANEZ, A. F., **Caracterização química do “Pitch” formado durante o cozimento de madeira de *Eucalyptus* sp. em indústria de papel e celulose.** In: XVII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, SETEMBRO, 2003. Anais... **Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Química**

D'ALMEIDA, M. L. O., Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: I - **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, 1978, v.1.

DENCE, C.W.; REEVE, D.W., **Pulping Bleaching: Principles and Praticce.** Atlanta: Tappi. 1996.

FENGEL, D., Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range FTIR Spectra. **Holzforschung**, v.46, n.4, p.283-288, 1992.

FENGEL, D., Influence of Water on the OH Valency Range in Deconvoluted FTIR Spectra of Cellulose. **Holzforschung**, v.47, n.2, p.103-108, 1993.

FENGEL, D., WEGENER, G., **Wood chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 356p.

FERNANDEZ, M. P.; WATSON, P. A.; BREUIL, C., Gás chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of wood extractive compounds in quaking aspen. **J. Chromatogr. A**, v.922, p.225-233, 2001.

FREUDENBERG, K., NEISH, A. C., Constitution and biosynthesis of lignin. **Berlin, Heidelberg: Springer, 1986. 298p.**

GARRET, R.H; GRISHAM, C. M.; **Biocchemistry** 2nd ed.; Saunders College Publishing; Harcourt Brace; New York, 1999.

GIERER, J., The chemistry of delignification – A general concept. Part I, **Holzforschung**, v.36, p. 43-51; p. 55-64, 1982.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação.** Viçosa: UFV, 1979. 50p.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J., Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GUTIÉRREZ, J.C.D.R.; MARTÍNEZ, M. J.; MARTÍNEZ, A. T., The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing. **Trends in Biotechnology**, v.19, p.340-348, 2001.

HISE, R. G., **Delignification Mechanisms in Kraft-AQ and Soda-AQ Pulping: The Role of Oxidative-Hydrolytic Processes in the Cleavage of Carbon Bonds**; Ph.D. Thesis; Department of Wood and Paper Science; Raleigh, 1984.

JIANG, Z. H.; ARGYROPOULOS, D. The stereoselective degradation of arylglycerol-beta-aryl ethers during kraft pulping. **J. Pulp Paper Sci.**, v.20, p.183-188, 1994.

- JIANG, Z.H; AUDET, A.; SULLIVAN, J.; LLROP, B.V.; BERRY, R., Pulp and Paper Ressearch Institute of Canada, 1998.
- KIMO, J. W., **Aspectos químicos da madeira de *E. grandis* W. Hill ex Maiden visando a obtenção de polpa celulósica.** Viçosa, 1986. 45f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa.
- KOSTAMO, A.;HOLMBOM, B.; KUKKONEN, J.V.K., Fate of wood extratives in wastewater treatment plants at Kraft pulp mills and mechanical pulp mills. **Water Res.**, v.38, p.972-982, 2004.
- LAMMI, L; SVEDMAN, M., Tailoring pulp quality in pulping process. In: SEGUNDO SEMINÁRIO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1999. **Anais...** Ribeirão Preto: ABTCP
- LU, F.; RALPH, J., DFRC method for lignins analysis. **J. Agric. Food Chem.**, v.45, p.4655-4660, 1997.
- LUNDQUIST, K., Isolation and purification: wood. In LIN, S.Y. & DENCE, C.W., **Methods in Lignin Chemistry.** Berlin, Springer-Verlag, 1992. p. 63-70.
- MARQUES, A. R.; FOELKEL, C. E. B.; OLIVEIRA, L. M., Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose Kraft de *E. urophylla* de origem híbrida. **O Papel**, v. 40, n.12, p.161-171, 1979.
- MESQUITA, A. L. S., A indústria de celulose e papel. **O Papel**, v.51, p.65, 1990.
- MORAIS, S. A. L. ; NASCIMENTO, E. A.; PILÓ-VELOSO,D., Isolamento e análise de ligninas **Quím. Nova**, v.16, p. 435, 1993.

- MORAIS, S. A. L., **Contribuição ao estudo químico de ligninas de *Eucalyptus grandis***. Dissertação de mestrado; UFMG; Belo Horizonte, 1987.
- MORAIS, S. A. L., **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: isolamento, quantificação e análise estrutural**. Belo Horizonte: UFMG, 1992. 260p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, 1992.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; PILÓ-VELOSO, D., Estimation of Lignin and Polyphenols Contents. **J.Braz. Chem. Soc.**, v.2, p.129-131, 1991.
- NEVELL, T. P.Ç ZERONIAN, S. H., **Cellulose Chemistry and its Applications**; Ellis Horwood Limited; New York, 1995.
- RAMOS, L. P., Determination of cellulose degree of polymerization using gel permeation chromatography and universal calibration. In: 7TH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER COMPONENTS. Belo Horizonte, 2001. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. p. 17-24.
- RAMOS, L. P.; NAZHAD, M. M.; SADDLER, J. N., Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues. **Enzyme Microb. Technol.**, v.15, p.821-831, 1993.
- SANTOS, C. A.; ANDRADE, M. A.; TSUCHIDA, S., Cozimentos contínuo e convencional modificado (MCC) e estendido (EMCC): a experiência da Bahia Sul Celulose S/A. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, Vitória, 1994. **Anais...** São Paulo: ABTCP. p. 77-88

- SARKANEN, K. V., LUDWIG, C. H., **Lignins. occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley Interscience, 1971. 648p.
- SILVA, A. G., **Relação entre número kappa e o teor de lignina em polpas kraft de *Eucalyptus sp.*** Viçosa, MG: UFV, 1995. 25p. (Monografia apresentada para obtenção de créditos na disciplina ENF 654) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- SJÖSTRÖM, E., The behaviour of wood polysaccharides during alkaline pulping process. **Tappi J.**, v.60, n.9, p.151, 1992.
- SJÖSTRÖM, E., **Wood chemistry, fundamentals and applications**. 2. ed. California: Academic Press, 1993. 215p.
- SJÖSTRÖM, E.; EDS, R. A., **Analytical Methods in Wood Chemistry Pulping and Paper**, New York, 1999. 316p.
- SUURNÄKKI, A.; KANTELINEN, A.; HORTLING, J.; VIKARI, L., Enzyme-aided bleaching of industrial softwood Kraft pulps. **Tappi J.**, v.77, n.11, p.111-116, 1994
- TERRONES, M. G. H., **Polpação da Madeira de *E. grandis* pelo Processo Organossolve e Estudo da Lignina Resultante**; Tese de Doutorado; UFMG; Belo Horizonte, 1993.
- VALTASAARI, L.; SAARELA, K., Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarbaniolate derivative. **Paperi ja Puu**, v.57, p.5-10, 1975.