

Produção de polpa celulósica pelo processo etanol e caracterização química do licor residual

MFN -0912

N CHAMADA:

TITULO: Produção de polpa celulósica pelo processo etanol e caracterização química do licor residual

AUTOR(ES): GOMIDE, J.L.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 11

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 22-25.11.1978

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1978, ABTCP

PAG/VOLUME: p.35-44,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 11, 1978, São Paulo, p.35-44

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA PELO PROCESSO ETANOL E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LICOR RESIDUAL

JOSÉ LÍVIO GOMIDE

Escola Superior de Florestas - Viçosa

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se notado crescente interesse na procura de novas alternativas nos processos de produção de polpa celulósica para substituir o processo kraft. Praticamente, todos os grandes laboratórios da indústria de papel e celulose estão envolvidos na avaliação de novos processos de produção de celulose, visando tanto à modificação do processo kraft quanto à sua completa substituição por um novo processo. Entre os inúmeros métodos que têm sido investigados nos últimos anos, e com potencial para substituir o processo kraft, o processo etanol tem sido seriamente considerado.

Alcoois, incluindo o etanol, vêm sendo utilizados como agentes deslignificadores há mais de 50 anos. Suas utilizações, entretanto, eram restritas a estudos de isolamento, estrutura e propriedades da lignina. PHILLIPS cita grande número de estudos relacionados com esse assunto (16).

Em 1931 e 1932, KLEINERT e

TAYENTHAL (14, 15) investigaram a ação do etanol aquoso, com HCl como catalisador, sobre carboidratos e lignina, sob temperaturas (180 - 190°C), concentrações de etanol e tempos de reação (2-6,5 horas) diferentes. Altos rendimentos de celulose com baixos teores de lignina foram obtidos, e pronunciado efeito deslignificador foi observado quando misturas de água e álcoois alifáticos de curtas cadeias foram utilizadas. Essas observações foram substanciadas por ARONOVSKY e GORTNER, em 1936, quando estudaram a ação deslignificadora de diferentes álcoois aquosos (2).

Em 1967, KLEINERT (12) estudou a cinética da deslignificação da madeira de faia, utilizando misturas de etanol e água. Dois processos diferentes de deslignificação, ambos aproximadamente de reação de primeira ordem, foram estabelecidos: uma relativamente rápida deslignificação principal, seguida por uma deslignificação secundária mais lenta, esta última resultando em considerável perda de

celulose. Foi ainda observado que num sistema contínuo a deslignificação era mais pronunciada que num digestor descontínuo, tendo essas observações sido explicadas como sendo o resultado de uma maior relação licor/madeira e da remoção dos produtos reativos da decomposição da madeira durante o cozimento.

Em 1971, uma patente foi concedida a KLEINERT (13), para um processo de produção de polpa celulósica que utiliza solventes, incluindo álcoois e cetonas alifáticas de cadeias curtas. Os reagentes preferidos para cozimento foram especificados como misturas aquosas de etanol, numa amplitude de 20 a 75% (por peso) de etanol. O material fibroso subdividido era cozido segundo um sistema contracorrente, em temperaturas entre 170° e 195°C, preferivelmente. A polpa celulósica produzida com cavacos de álamo, utilizando etanol aquoso (45,8%), apresentou resistências comparáveis às das polpas produzidas por processos convencionais.

KLEINERT, em 1974 (11), realizou novos estudos do processo etanol, utilizando serragem de abeto e álamo. Foi observado que a deslignificação da madeira de folhosa era cerca de duas vezes mais rápida que a da madeira de conífera. O etanol, na lixívia residual, foi quantitativamente recuperado, sendo que apenas 0,5 - 0,7%, em relação à madeira, foi perdido. Foram também realizados cozimentos com cavacos comerciais, numa autoclave vertical, com fluxo contínuo, para simular um digestor contínuo. Os cozimentos foram realizados a 185°C, tempo de reação de 30-60 minutos, empregando-se uma solução aquosa que continha 45% (por peso) de etanol. Os rendimentos variaram de 54 a 55,9%, e a resistência da celulose foi comparável às das polpas bissulfito das mesmas madeiras.

Sumariando os resultados de estudos encontrados na literatura, o processo etanol deverá apresentar as seguintes características (2,11):

- a - Rendimentos 4-4,5% mais altos que o processo kraft, em razão da maior retenção de carboidratos.
- b - Inferioridade de resistência da polpa etanol à da polpa kraft, mas aproximadamente da mesma ordem que as das polpas soda e bissulfito.
- c - Tempo de cozimento relativamente curto.
- d - Recuperação quase total do etanol, que, aparentemente, não é consumido durante o cozimento.
- e - Redução do custo de investimento até 20%, quando comparado com o de uma fábrica kraft convencional com a mesma capacidade de produção.
- f - Acentuada diminuição dos custos para redução de poluição dos efluentes.
- g - Possibilidade de recuperação das frações de carboidratos e lignina, na lixívia residual, em forma relativamente pura.

Embora as informações disponíveis indiquem que o processo etanol possivelmente virá a satisfazer as exigências para competir com os processos atuais de produção de celulose, deve-se notar que ainda há grande quantidade de estudos a serem realizados para demonstrar a possibilidade de sua utilização econômica e técnica.

Este estudo foi realizado para investigar a produção de celulose etanol de *Eucalyptus viminalis*. Os objetivos estabelecidos foram a produção de uma polpa branqueável (número kappa de cerca de 25), a determinação das características da polpa, o estudo da remoção dos constituintes da madeira durante o

cozimento etanol e a caracterização química do licor residual.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A madeira de *Eucalyptus viminalis* utilizada neste estudo foi tirada de um povoamento experimental, de 3-4 anos de idade, localizado no Estado de Alabama, USA. Troncos de cerca de 15 árvores foram descascados, cortados em picador laboratorial, classificados em peneiras de 0,6 e 2,9 cm, secados ao ar, a um teor de umidade de 19,7%, e armazenados em sacos de polietileno. Foram eliminados os pedaços de casca, nós e cavacos defeituosos.

2.1. Produção de Celulose kraft para Referências

Vários cozimentos kraft foram realizados para servirem de referência na análise do processo etanol. Esses cozimentos foram realizados em autoclaves rotativas, de aço inoxidável, com capacidade de 2,8 litros, aquecidos por um sistema de ar quente controlado com precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$, sendo a temperatura interna nas autoclaves medida por meio de pares termoeletrônicos. As condições de cozimento utilizadas no processo kraft foram as seguintes: álcali ativo = 9-22%; sulfidez = 25%; cavacos = 200 g (as); licor/madeira = 3,5/1; temperatura = 170°C; tempo até temperatura = 1,5 hora; tempo à temperatura = uma hora.

2.2. Produção e Caracterização da Celulose Etanol

O processo etanol foi estudado usando-se, inicialmente, digestores descontínuos (idênticos aos utilizados nos cozimentos kraft) e, posteriormente, um sistema de multiestágios, para simular um digestor contínuo.

Um esquema da aparelhagem empregada no estudo do processo etanol, utilizando o sistema de mul-

tiestágios, é apresentado na Figura 1. Basicamente, a aparelhagem constou de um cilindro de nitrogênio, três autoclaves (denominadas Autoclave de Transferência, Pré-Aquecedor e Digestor), um condensador, para esfriar o licor residual, e um frasco Erlenmeyer, para coletar esse licor. Os componentes desse sistema foram conectados por meio de tubos de aço inoxidável e válvulas apropriadas. Para esfriar o licor residual extraído a altas temperaturas, foi utilizado um eficiente condensador de aço inoxidável, esfriado com água.

Os licores residuais eram armazenados, à temperatura ambiente, para posteriores estudos de caracterização.

O tempo necessário para aquecer os licores à temperatura de cozimento, no pré-aquecedor, era de 10 minutos, aproximadamente; conseqüentemente, o tempo de cozimento mais curto que pôde ser conseguido foi, também, de cerca de 10 minutos.

A separação das fibras foi realizada com a utilização de um refinador laboratorial de discos, com abertura de 0,25 mm. As resistências das folhas de celulose kraft e etanol e o número kappa foram determinados segundo normas TAPPI, tendo sido utilizado um moinho PFI para refinamento das polpas. Os teores de holoceluloses nas polpas foram determinados segundo CUNDY (7), utilizando ácido acético e clorito de sódio, e os estudos de viscosidade de alfa-celulose, isolada de acordo com normas TAPPI, foram realizados com solução etilenodiamina cúprica. O método utilizado nas análises de carboidratos foi o sugerido por BORCHARDT (3), empregando-se cromatografia de gases.

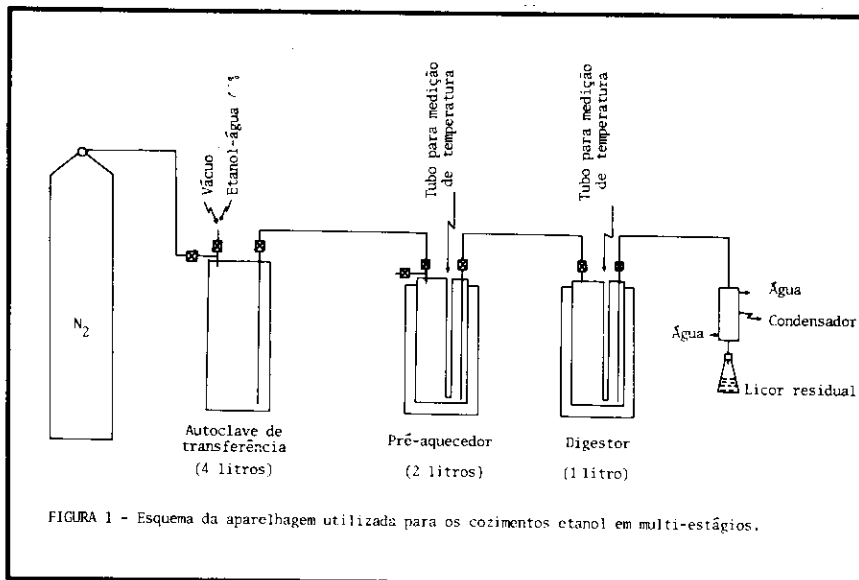


FIGURA 1 - Esquema da aparelhagem utilizada para os cozimentos etanol em multi-estágios.

O processo etanol de multiestágios foi estudado usando-se até 6 estágios de cozimento, diferentes temperaturas e empregando-se uma solução aquosa que continha 45% (por peso) de etanol como agente deslignificador.

2.3. Caracterização do Licor Residual

Os licores residuais do processo etanol foram separados em seus três componentes principais: fração volátil, fração de carboidratos e fração de lignina, conforme diagrama ilustrado na Figura 9.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cozimento kraft para Referência (número kappa versus rendimento), realizados com vários álcalis, são apresentados na Figura 2. A curva de números kappa versus rendimento apresentou o formato típico de cozimento kraft, com um decréscimo abrupto do rendimento quando os cavacos foram cozidos a números kappa inferiores a 20.

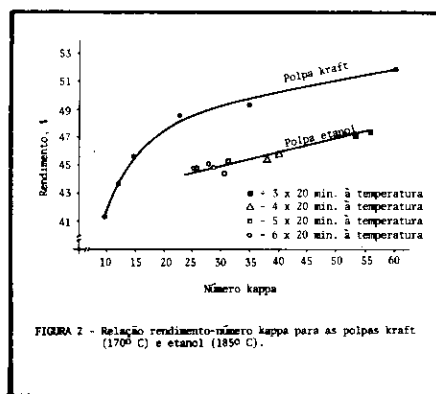


FIGURA 2 - Relação rendimento-número kappa para as polpas kraft (170° C) e etanol (185° C).

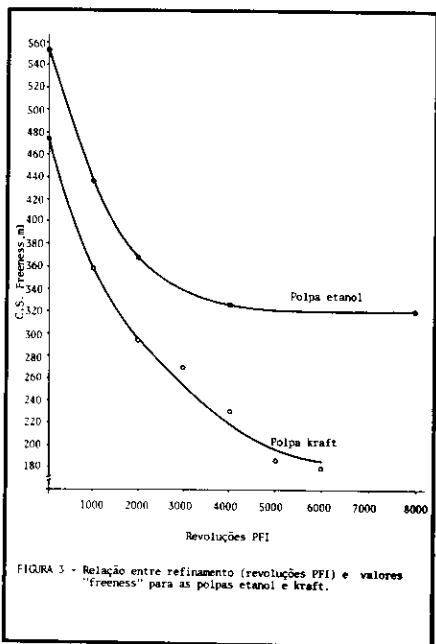


FIGURA 3 - Relação entre refinamento (revoluções PFI) e valores "freeness" para as polpas etanol e kraft.

Com a finalidade de obter polpa suficiente para a confecção de folhas e para as análises químicas, realizaram-se oito cozimentos adicionais, usando-se 13% de álcali

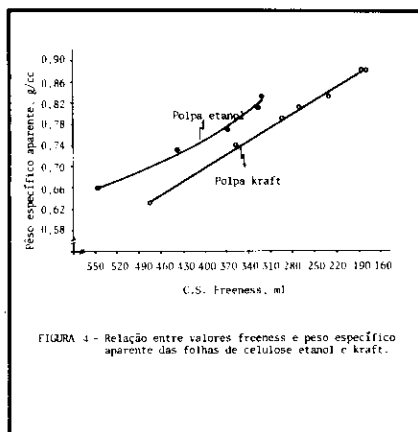


FIGURA 4 - Relação entre valores freeness e peso específico aparente das folhas de celulose etanol e kraft.

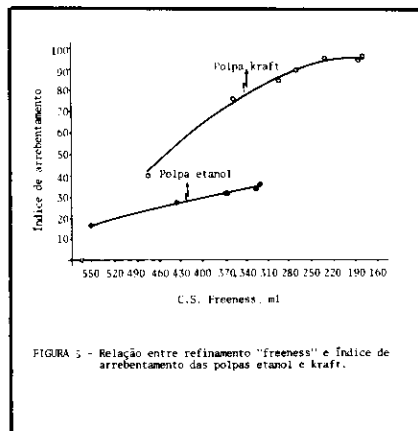


FIGURA 5 - Relação entre refinamento "freeness" e índice de arrebatamento das polpas etanol e kraft.

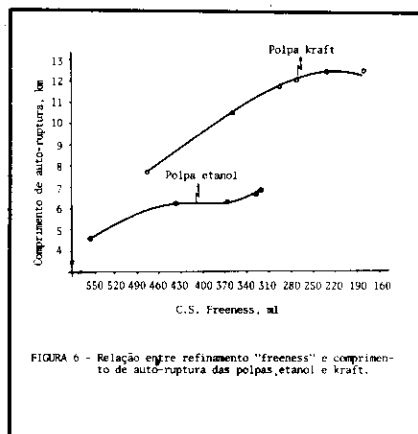


FIGURA 6 - Relação entre refinamento "freeness" e comprimento de auto-ruptura das polpas etanol e kraft.

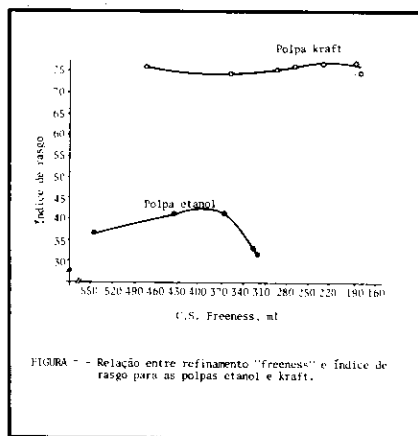


FIGURA 7 - Relação entre refinamento "freeness" e índice de rasgo para as polpas etanol e kraft.

ativo. Os cavacos desses oito cozimentos foram misturados antes do desfibramento e da depuração.

Essa mistura apresentou um número kappa de 25 e um rendimento depurado de 51,2%.

Nas Figuras 3-7, as propriedades das polpas kraft são apresentadas em função do refinamento ("freeness").

3.2. Produção de Celulose Etanol em Digestores Descontínuos

Uma série de cozimentos utilizando cavacos de *E. viminalis* foi realizada em digestores descontínuos, usando como reagentes misturas aquosas com 45% (por peso) de etanol, à temperatura máxima de 185°C e uma relação licor/madeira de 10/1. Os rendimentos e números kappa obtidos, juntamente com os tempos de cozimentos, são apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Influência do tempo de cozimento na produção de celulose etanol em *E. viminalis* em digestores descontínuos a 185°C.

Licor de Cozimento*	Tempo até Temperatura (horas)	Tempo à Temperatura (horas)	Rendimento (%)	Número kappa
Etanol-Água	3,0	0,75	48,5	96,8
	3,0	1,25	46,1	95,2
	1,2	2,50	36,6	61,5
	1,2	4,00	41,4	53,4

* Licor de cozimento: mistura aquosa que contém 45% (por peso) de etanol.

Relação Licor/madeira: 10/1

As polpas obtidas apresentaram altos teores de lignina e baixos rendimentos. O número kappa mais baixo obtido foi 53,4, com rendimento correspondente de 41,4% após 5,7 horas de cozimento.

Com a finalidade de investigar a influência do fator de diluição no cozimento etanol, uma série de experimentos foi realizada, usando diferentes relações licor/madeira: 10/1, 20/1, 40/1 e 80/1. Esperava-se que diluições mais altas resultassem em deslignificações mais pronunciadas, uma vez que a concentração de substâncias com tendências a reações de condensação seria menor e haveria maior dissolução dos produtos de decomposição da lignina. Os resultados de tais tratamentos são apresentados no Quadro 2. Maiores diluições resul-

QUADRO 2 - Influência da relação licor/madeira no cozimento, em digestores descontínuos, de *E. viminalis* com etanol-água a 185°C.

Relação Licor/madeira*	Tempo até Temperatura (horas)	Tempo à Temperatura (horas)	Rendimento (%)	Número kappa
10/1	1,2	2,5	36,6	61,5
20/1	2,5	2,5	37,8	63,9
40/1	2,0	2,5	38,9	27,9
80/1	2,9	2,5	39,5	30,9

* Licor de cozimento: mistura aquosa que contém 45% (por peso) de etanol.

QUADRO 3 - Produção de polpa celulósica de *E. viminalis*, em digestores descontínuos, a 185°C, com rápida remoção do licor residual e curto período de aquecimento

Cozimento	Relação Licor/madeira	Tempo até Temperatura (Horas)	Tempo à Temperatura (Horas)	Rendimento (%)	Número Kappa	Observações
A	40/1	2,9	2,5	38,9	37,9	Licor residual esfriado em contato com os cavacos
B	40/1	2,9	2,5	36,3	31,8	Licor residual removido a alta temperatura
C	10/1	0,75	0,75	-	115	Curto período de aquecimento

taram, como era esperado, em melhores deslignificações, mas, apesar de altas diluições terem sido utilizadas, os rendimentos foram baixos (inferiores a 40%) e as polpas celulósicas apresentaram números kappa relativamente altos. O número kappa mais baixo obtido foi 32,8 e, para atingir essa deslignificação, que é apenas moderada, foi necessário usar uma relação licor/madeira de 80/1 e um tempo de cozimento superior a 5 horas. Mesmo em condições mais favoráveis de cozimento, a mistura etanol-água não demonstrou ser um agente deslignificador eficaz em digestores descontínuos.

Em todos os cozimentos as autoclaves eram esfriadas com água no final dos tratamentos. Essa queda de temperatura poderia estar causando uma precipitação dos fragmentos de lignina dissolvidos, resultando em altos teores de lignina nas polpas.

QUADRO 4 - Influência da temperatura e do número de estágios de cozimento na produção de celulose etanol

Temperatura °C	Tempo à temperatura (Min.)	Tempo até temperatura (Min.)	Rendimento total %	Número Kappa
185	2 x 20	17, 17	42,9	32,4
175	3 x 20	18, 14, 12	46,4	34,8
165	3 x 20	18, 8, 11	47,1	53,1
190	3 x 20	20, 10, 10	45,3	43,2
195	3 x 20	20, 9, 17	44,0	32,4
200	3 x 20	20, 9, 9	43,4	29,3
205	3 x 20	18, 14, 11	39,6	19,8
185	4 x 20	20, 8, 9, 9	45,4	38,0
190	4 x 20	22, 10, 7, 8	45,3	33,0
195	4 x 20	18, 11, 8, 10	43,6	25,4
200	4 x 20	19, 9, 9, 9	43,0	21,0

* Licor de cozimento: solução aquosa com 45% (por peso) de etanol.

A fim de evitar tal precipitação, foi realizado um cozimento (denominado B) no qual o licor residual foi imediatamente retirado no final, quando ainda sob alta temperatura. As condições de cozimento, o número kappa e o rendimento são apresentados no Quadro 3. Esse cozimento (B) resultou numa polpa com número kappa e rendimento mais baixos. Entretanto, o decréscimo no número kappa não

foi substancial, quando comparado com o cozimento realizado em condições similares, mas sem a remoção imediata do licor residual (cozimento A). Alguma precipitação da lignina na superfície ou no interior das fibras parece ocorrer durante o esfriamento, quando o licor residual permanece em contato com os cavacos.

Tal precipitação, entretanto, não parece ser a única razão para o alto teor de lignina nas polpas etanol, uma vez que a mistura etanol-água já foi demonstrada ser um eficiente agente deslignificador (11). Uma provável explicação seriam as reações de condensação entre os produtos de decomposição da lignina, as quais são, possivelmente, favorecidas em digestores descontínuos.

Longos tempos de cozimento poderiam ser responsáveis, pelo menos em parte, pelos baixos rendimentos obtidos no processo etanol. A fim de analisar essa hipótese, realizou-se um cozimento com o auxílio de uma autoclave aquecida eletricamente. O tempo de aquecimento foi diminuído para 0,75 hora, e o tempo de cozimento à temperatura máxima foi consideravelmente reduzido. As condições desse cozimento (denominado C) e os resultados obtidos encontram-se no Quadro 3. O uso de tempos de aquecimento e de cozimento relativamente curtos não resultou em valores mais baixos de número kappa nem em melhores rendimentos. Os cavacos submetidos a tal tratamento (C) não foram bem deslignificados (número kappa de 119) e foi difícil seu desfibramento. O rendimento não foi determinado em razão da baixa qualidade da polpa obtida.

Em vista dos resultados obtidos, concluiu-se que a produção de polpa celulósica pelo processo descontínuo, utilizando uma solução de etanol-água (45% de etanol, por peso), a 185°C, resulta em polpa de baixa qualidade, basicamente com

altos números kappa e baixos rendimentos.

3.3. Produção e Caracterização da Celulose Etanol de Multiestágios

Estudos têm demonstrado que misturas etanol-água são agentes deslignificadores eficazes quando utilizadas em digestores contínuos, a 185°C (10, 11, 12, 13). Num digestor contínuo, possivelmente, os produtos reativos da decomposição da lignina são removidos tão logo são formados, evitando, desse modo, excessivas reações de condensação. Para simular as condições de um digestor contínuo, cavacos de *E. viminalis* foram submetidos a cozimentos segundo um sistema de multiestágios (Figura 1).

3.3.1. Rendimentos Totais e Deslignificação das Polpas Etanol

Vários cozimentos etanol foram realizados, sob diferentes temperaturas (175°, 185°, 190°, 195°, 200° e 205°C) e empregando-se até 4 estágios de cozimento. Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 4. Mesmo utilizando uma temperatura de 195°C, o cozimento em 2 estágios resultou numa polpa com alto teor de lignina (número kappa de 52,4).

Na série de cozimentos de 3 estágios, foi observado que um aumento de temperatura resultou em melhor deslignificação e que uma polpa com número kappa 19,8 foi produzida quando o cozimento foi realizado a 205°C. O rendimento, entretanto, foi baixo, indicando severa decomposição dos carboidratos. Utilizando, no processo de 3 estágios, a temperatura de 185°C, que é recomendada na literatura (15), obteve-se um rendimento razoável (47,1%), mas o número kappa foi bastante alto (53,1). Para obtenção de polpas bem deslignificadas (número kappa inferior a 30), num tratamento de 3 estágios, foi necessário utilizar temperaturas acima de 195°C.

Os números kappa obtidos com 4 estágios de cozimento foram de 7 a 15 unidades mais baixos que os obtidos com 3 estágios, em condições semelhantes de temperatura. Para obter um número kappa 21, foi necessário utilizar uma temperatura excessivamente elevada (200°C).

Considerando que temperaturas de cozimento acima de 185°C influenciam desfavoravelmente, e com maior intensidade as propriedades de resistência da polpa celulósica, novos cozimentos foram realizados a essa temperatura, empregando-se 5 e 6 estágios. As condições de cozimento, o número kappa e os rendimentos encontram-se no Quadro 5. Nesse

mesmo quadro foram também incluídos os resultados de cozimentos de 3 e 4 estágios, para referência. Os tratamentos de 5 estágios resultaram em polpas com rendimentos e número kappa inferiores aos obtidos com os tratamentos de 3 e 4 estágios, porém os números kappa estavam, ainda, cerca de 5 unidades acima do objetivo estabelecido (número kappa em torno de 25) para a produção de folhas. Com tratamentos de 6 estágios foi obtido o número kappa desejado, e vários cozimentos foram, então, realizados, para obtenção de uma quantidade de polpa suficiente para produção de folhas e análises químicas. A reprodutibilidade desses cozimentos, em termos de rendimento e número kappa, foi excelente, como se pode ver no Quadro 5.

QUADRO 5 - Rendimentos e número kappa de polpas etanol de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 estágios obtidas por processos de multiestágios a 100°C*

Tempo à temperatura (Min.)	Tempo até temperatura (Min.)	Rendimento total (%)	Número Kappa
1 x 30	10, 15, 20	47,1	50,1
3 x 20	20, 30, 40	47,9	31,1
4 x 20	20, 30, 40, 50	48,4	30,1
4 x 30	10, 20, 30, 40	48,9	40,1
5 x 20	20, 30, 40, 50, 60	49,3	30,1
6 x 20	20, 30, 40, 50, 60, 70	49,7	24,1
6 x 30	10, 20, 30, 40, 50, 60	49,1	25,1
6 x 40	20, 30, 40, 50, 60, 70	50,1	24,5
6 x 50	20, 30, 40, 50, 60, 70, 80	51,3	27,1
6 x 60	20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90	52,9	27,1

* Temperatura de cozimento: 100°C; água com 2% free-ness de etanol.

Nos cozimentos etanol de multiestágios, 80 g (a.s.) de cavacos eram colocados no digestor e, para cada estágio, 560 ml do licor de cozimento eram introduzidos na autoclave de transferência. O fator de diluição inicial era, portanto, 7:1. Por causa da configuração da aparelhagem, não era possível transferir todo o licor de cozimento para o digestor; uma pequena quantidade permanecia no pré-aquecedor, como vapor. Antes de introduzir o licor de cozimento seguinte, o pré-aquecedor era ventilado e parte do licor do cozimento anterior era removida do sistema. Por meio de pesagens dos licores residuais e determinação de seus teores de sólidos, a relação real licor/madeira pôde ser calculada. Para um cozimento de 6 estágios, foram computadas as seguintes relações:

- 1º estágio - 3.8/1
- 2º estágio - 4.8/1
- 3º estágio - 5.3/1
- 4º estágio - 5.2/1
- 5º estágio - 5.1/1
- 6º estágio - 5.3/1

Os rendimentos e números kappa dos vários cozimentos de multiestágios estão representados,

graficamente, na Figura 2, juntamente com os dados obtidos nos cozimentos kraft de referência. Os rendimentos das polpas etanol foram cerca de 4% mais baixos que os das polpas kraft, para um mesmo número kappa.

3.3.2. Propriedades das Polpas Etanol

As polpas etanol produzidas com 6 estágios de cozimento foram misturadas com água, numa consistência de 2%, depuradas, e o número kappa foi determinado, sendo 22,4 o valor obtido. Essa mistura de polpas etanol produzidas com 6 estágios de cozimento foi utilizada na confecção de folhas de celulose.

3.3.2.1. Refinamento

As relações entre o refinamento (revolução PFI) e os valores "freeness" (Canadian Standart Freeness) são apresentadas, graficamente, na Figura 3. A polpa kraft se mostrou mais sensível ao refinamento que a etanol, o que poderá ter sido ocasionado por um maior teor de hemiceluloses na polpa kraft. Embora a polpa etanol tenha sido refinada até 8000 revoluções, atingiu-se apenas um valor de 320 ml "freeness". Os valores "freeness" permaneceram quase constantes quando o refinamento da polpa etanol foi além de 4000 revoluções, ao passo que a polpa kraft estava ainda respondendo ao refinamento em revoluções superiores a 4000.

3.3.2.2. Peso Específico Aparente

As polpas de celulose etanol, em diferentes níveis de refinamento, apresentaram pesos específicos cerca de 10% mais altos que os das folhas de celulose kraft (Figura 4). Esse maior peso específico da polpa etanol pode ser uma indicação de que as fibras etanol têm maior flexibilidade que as kraft.

3.3.2.3. Resistência ao Arrebetamento

A polpa kraft demonstrou ser muito mais resistente ao arrebetamento que a etanol (Figura 5). O aumento da resistência ao arrebetamento, por meio do refinamento, foi muito mais pronunciado na polpa kraft que na etanol: enquanto um alto valor do índice de arrebetamento, 95, foi obtido na polpa kraft, o valor máximo atingido pela polpa etanol foi de apenas 35. Embora a polpa etanol tenha apresentado maior peso específico aparente, sendo constituída, possivelmente, por fibras mais flexíveis, parece que a resistência intrínseca de suas fibras é mais baixa. Talvez isso possa ser explicado por uma excessiva decomposição da celulose durante o cozimento etanol, resultando em

cadeias de curto comprimento (GP), e/ou por um baixo teor de hemiceluloses na polpa etanol.

3.3.2.4. Resistência à Tração

Na Figura 6, a resistência à tração, expressa em comprimento de auto-ruptura, é apresentada em função do refinamento ("freeness"). Tanto para a polpa kraft como para a etanol, as curvas apresentaram o formato típico, sendo a polpa kraft quase duas vezes mais resistente que a etanol. Mesmo sem qualquer refinamento, a resistência à tração da polpa kraft foi quase 1.000 metros mais alta que a resistência mais elevada atingida pela polpa etanol, após considerável refinamento. Provavelmente, as mesmas considerações apresentadas para o baixo índice de arrebetamento da polpa etanol poderão ser utilizadas para explicar sua baixa resistência à tração.

3.3.2.5. Resistência ao Rasgo

Na Figura 7 é ilustrada a relação entre o índice de rasgo e o refinamento, expresso em "freeness", para as polpas etanol e kraft. Em geral, a resistência ao rasgo da polpa kraft foi quase o dobro da resistência da polpa etanol. Apesar de a resistência ao rasgo geralmente apresentar relação inversa com o refinamento, a polpa kraft não demonstrou um decréscimo significativo na resistência ao rasgo em diferentes níveis de refinamento. Tal comportamento, entretanto, tem sido demonstrado para polpas kraft de folhosas (9 e 18).

3.3.2.6. Teor de Holocelulose e Alfa-celulose

Os teores de holocelulose e alfa-celulose das polpas kraft e etanol, de 3, 4, 5 e 6 estágios, foram determinados. Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 6.

QUADRO 6 - Teores de holocelulose, alfa-celulose e número kappa das polpas kraft, etanol de multiestágios e da madeira de E. guineensis

Polpas	% Hemicelulose*	% Alfa-celulose		Número kappa
		Holocelulose	Madeira	
Etanol	3 estágios	76	36	48,1
	4 estágios	78	46	31,1
	5 estágios	79	52	31,1
	6 estágios	78	59	22,4
Kraft	73	63	50	25,5
Madeira	71	141	53	-

* Inclui o GP.

As polpas etanol apresentaram teores de holocelulose e alfa-celulose mais elevados que os da polpa kraft. O aumento do número de estágios de cozimento etanol não parece alterar significativamente o teor de alfa-celulose das polpas. O teor de alfa-celulose das polpas etanol, em relação ao teor inicial na

madeira, foi aproximadamente o mesmo nas polpas kraft e etanol.

3.3.2.7. Viscosidade Intrínseca, Peso Molecular e Grau de Polimerização da Alfacelulose

QUADRO 7 - Viscosidade intrínseca, peso molecular e grau de polimerização da alfacelulose nas polpas etanol e kraft de *E. viminalis*.

Polpas	Viscosidade intrínseca	Peso molecular	GP
Etanol	3 estágios	141.000	990
	4 estágios	7.101	100.000
kraft	5 estágios	5.500	120.000
	6 estágios	5.000	125.000
kraft	6,39	201.000	1.240

No Quadro 7, nota-se que um aumento do número de estágios de cozimento no processo etanol resulta numa diminuição do peso molecular e do grau de polimerização (GP) da alfacelulose. A polpa kraft apresentou um GP mais elevado que o das polpas etanol, sendo o GP da alfacelulose da polpa etanol de 6 estágios apenas cerca de 65% do da polpa kraft. A decomposição da alfacelulose, indicada pelo baixo GP, poderá ser, pelo menos em parte, responsável pelos baixos valores de resistência das polpas etanol.

3.3.2.8. Análises de Carboidratos

Os resultados das análises de carboidratos da madeira de *E. viminalis* e das polpas etanol e kraft encontram-se no Quadro 8. Esses

Madeira durante o Cozimento Etanol

Os licores residuais dos 6 estágios de cozimento foram fracionados em suas frações de lignina e carboidratos. O peso das frações de lignina foi determinado, e a análise dos carboidratos foi realizada segundo BORCHARDT e PIPER (3). Os produtos voláteis de decomposição da madeira não foram considerados neste estudo. Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 9 e, na Figura 8, é ilus-

QUADRO 9 - Análises das frações de carboidratos, após hidrólise, recuperadas dos licores residual de processo etanol de 6 estágios.

Estágio de cozimento	Ramnose %	Arabinose %	Xilose %	Manose %	Galactose %	Glucose %	Total %
1	1,2	2,0	58,5	1,6	3,5	0,9	68,1
2	1,2	1,7	57,1	1,5	3,2	0,9	66,2
3	1,3	1,5	64,9	2,2	3,2	1,6	74,8
4	1,0	1,1	51,6	3,1	2,7	2,3	61,9
5 e 6	0,3	0,7	46,5	4,5	1,5	5,7	59,3

trada a configuração geral da dissolução dos constituintes da madeira durante o cozimento etanol, em 6 estágios, a 185 °C.

Na figura 8 pode ser observado que a celulose é bastante estável durante o cozimento etanol, sendo

principal das hemiceluloses, foram rapidamente hidrolisadas durante o tratamento com etanol-água, tendo sido removidos 60% dos teores desses monômeros inicialmente presentes na madeira. Foi também observado que a xilana e a galactana apresentaram-se muito instáveis nessas condições de cozimento, tendo sido dissolvidos, respectivamente, 70 e 80% dos seus teores iniciais. A lignina foi rapidamente removida durante os 3 estágios iniciais, mas a deslignificação

residual foi bastante lenta nos 3 últimos estágios. Durante o 1º estágio de cozimento, mais de um terço da lignina e das hemiceluloses foi dissolvido; após o 3º estágio, mais de 80% de lignina haviam sido removidos.

QUADRO 8 - Análises de carboidratos de madeira de *E. viminalis* e das polpas kraft e etanol

Amostra	Raminana, %		Arabinana, %		Xilana, %		Manana, %		Galactana, %		GLUCANA, %		Total, %		
	Polpa	Mad.	Polpa	Mad.	Polpa	Mad.	Polpa	Mad.	Polpa	Mad.	Polpa	Mad.	Polpa	Mad.	
Polpa etanol	3 estágios	0,04	0,32	0,2	0,39	2,1	3,3	1,9	0,9	0,3	0,1	82,9	39,2	92,5	43,7
	4 estágios	0,1	0,04	0,3	0,1	6,8	3,1	1,9	0,7	0,4	0,2	81,2	37,1	90,6	41,4
	5 estágios	0,2	0,09	0,4	0,2	2,2	3,2	2,0	3,9	3,5	0,2	81,0	36,3	91,2	40,9
	6 estágios	0,1	0,04	0,1	0,04	6,5	2,9	1,3	0,6	0,03	0,01	85,4	38,1	93,6	41,7
Polpa kraft	0,2	0,1	0,4	0,2	17,9	9,2	0,9	0,5	0,8	0,4	66,2	33,9	86,4	44,3	
Madeira	-	0,4	-	0,6	-	16,5	-	1,4	-	0,9	-	41,9	-	61,8	-

resultados mostraram que a polpa kraft apresentava maior teor de todos os tipos de hemiceluloses, exceto manana, que as polpas etanol. A xilana foi fortemente decomposta e dissolvida durante o cozimento etanol, mas bastante estável no cozimento kraft.

O baixo teor de hemiceluloses na polpa etanol de 6 estágios poderia ser, pelo menos em parte, responsável pelas dificuldades de refinamento e pelos baixos valores de resistência dessa polpa.

3.3.3. Remoção dos Constituintes da

dissolvida apenas uma pequena quantidade, obviamente nas regiões mais facilmente acessíveis (regiões amorfas). Entre as hemiceluloses, a manana foi a estável, sendo removidos, após 6 estágios de cozimento, apenas 25% do teor inicialmente presente na madeira. Possível explicação para a estabilidade da manana seria o alinhamento das cadeias de glucomanas, desprovidas de cadeias laterais, nas regiões cristalinas da celulose. As ligações glucosídicas, que ligam as ramnoses e as arabinoses à cadeia

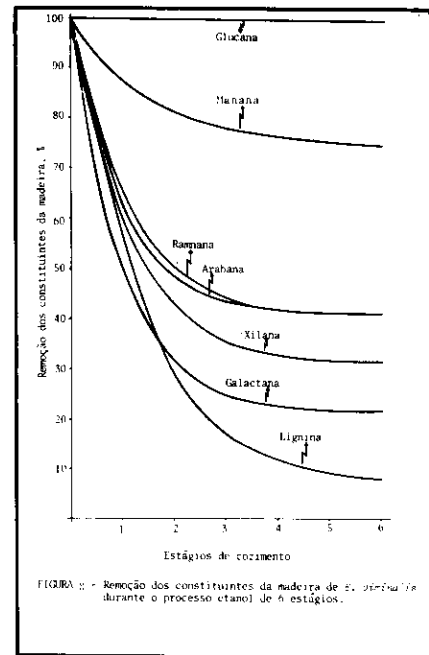


FIGURA 8 - Remoção dos constituintes da madeira de *E. viminalis* durante o processo etanol de 6 estágios.

Em geral, os resultados obtidos estão de acordo com estudos realizados sobre sacarificação da madeira com misturas aquosas, acidificadas, de solventes orgânicos (5 e 6), indicando que a dissolução dos constituintes da madeira consiste

não apenas na hidrólise e remoção da lignina, mas também na decomposição simultânea dos carboidratos da madeira.

3.4. Caracterização Química dos Licores Residuais do Processo Etanol

3.4.1. Características Gerais dos Licores Residuais

Os valores de pH e os teores de carboidratos e lignina em cada um dos 6 licores residuais do processo etanol de 6 estágios encontram-se no Quadro 10. O licor de cozimento

QUADRO 10 - Características dos licores residuais do processo etanol de 6 estágios

Estágios de cozimento	pH*	Composição dos sólidos	
		Fração de carboidratos, %	Fração de lignina, %
1	4,0	49	51
2	4,0	41	59
3	4,0	30	70
4	4,1	28	72
5	4,2	26	74
6	4,3	20	80

* O pH do licor inicial de cozimento (solução aquosa contendo 65% por peso, de etanol) era 7,3.

apresentou considerável diminuição de pH durante o cozimento, causada, principalmente, pela hidrólise dos grupos acetil das xilanas e, em menor extensão, pela formação de outros ácidos orgânicos, como o ácido fórmico, durante o tratamento com etanol-água (13). O licor residual do 1º estágio apresentou teores quase iguais de carboidratos e lignina; nos estágios subsequentes, porém, os licores residuais tornaram-se mais ricos em lignina, ao passo que o teor de carboidratos diminuiu gradativamente.

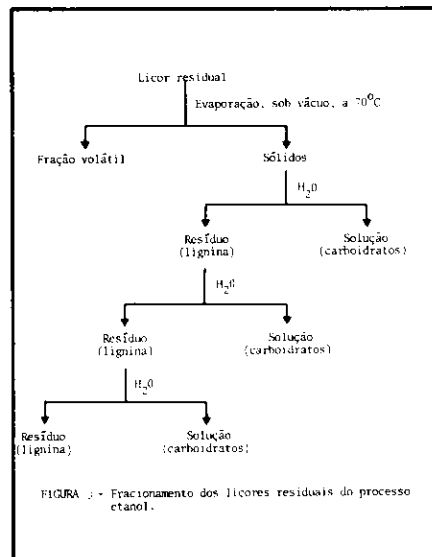


FIGURA 9 - Fracionamento dos licores residuais do processo etanol.

Um balanço de materiais do processo etanol de 6 estágios

QUADRO 11 - Balanço de materiais do processo etanol de 6 estágios

Material	% em relação à madeira original
Madeira (anulamento púca)	100,0
Polpa etanol (n.º 1000 25,3)	44,8
Total dos constituintes da madeira removida	55,2
Total dos sólidos recuperados após destilação dos produtos voláteis	49,7
Produtos voláteis e ácidos de baixo peso molecular (ácido acético, etc)*	5,5

* Calculado por diferença (55,2 - 49,7 = 5,5)

encontra-se no Quadro 11. Após o 6º estágio, 44,8% da madeira original foram recuperados como polpa e 55,2% foram decompostos e dissolvidos. Embora tenham sido dissolvidos 55,2% dos constituintes da madeira, apenas 49,7% foram recuperados como resíduo sólido (lignina e carboidratos), após a remoção do solvente (etanol-água), por destilação. Essa diferença indica que 5,5% da madeira inicial foram transformados em compostos voláteis de baixo peso molecular, os quais foram removidos mediante destilação. Essa fração volátil não foi analisada, mas informações existentes na literatura (4, 5, 6) indicam que ela deve ser constituída por furfural, hidroximetil furfural, metanol, ácido acético, ácido fórmico e outros ácidos orgânicos voláteis de baixo peso molecular.

3.4.2 Remoção de Carboidratos e Lignina da Madeira

A configuração geral da dissolução dos constituintes da madeira durante o processo etanol de 6 estágios foi estabelecida pela análise dos licores residuais. A Figura 10

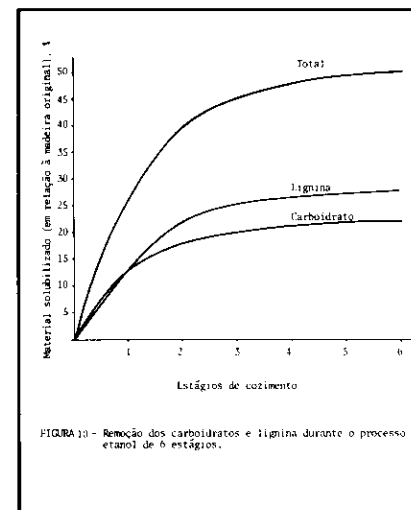


FIGURA 10 - Remoção dos carboidratos e lignina durante o processo etanol de 6 estágios.

mostra claramente que o 1º estágio foi responsável pela dissolução de cerca de 50% do material dissolvido durante o processo total. No 1º estágio, as taxas de dissolução de lignina e carboidratos foram semelhantes; nos estágios subsequentes,

porém, a remoção de lignina tornou-se mais pronunciada. Cerca de um quarto dos constituintes da madeira foi removido durante o 1º estágio; após o 2º estágio, 40% já haviam sido removidos.

3.4.3. Análise da Fração de Carboidratos nos Licores Residuais

As análises das frações de carboidratos indicaram que 60-75% dessas frações eram constituídas por diferentes tipos de açúcares, conforme resultados apresentados no Quadro 9. Os restantes 25-40% devem ser constituídos por extrativos solúveis em água, por produtos da decomposição da lignina solúveis em água e por ácidos orgânicos, tais como o ácido 4-O-metilglucurônico. A distribuição de peso molecular dos oligossacarídeos dissolvidos não foi determinada, mas é de esperar que a maior parte seja constituída por monômeros. No Quadro 9 pode também ser observado que a xilose compreendia grande parte da fração de carboidratos (46-65%) e que os outros açúcares foram detectados apenas em pequenas quantidades.

Os dados do Quadro 9 foram utilizados para calcular a recuperação de cada um dos açúcares nos licores residuais. Os resultados, calculados em função das percentagens dos teores presentes na madeira original, são ilustrados na Figura 11. Mais de 90% da lignina origi-

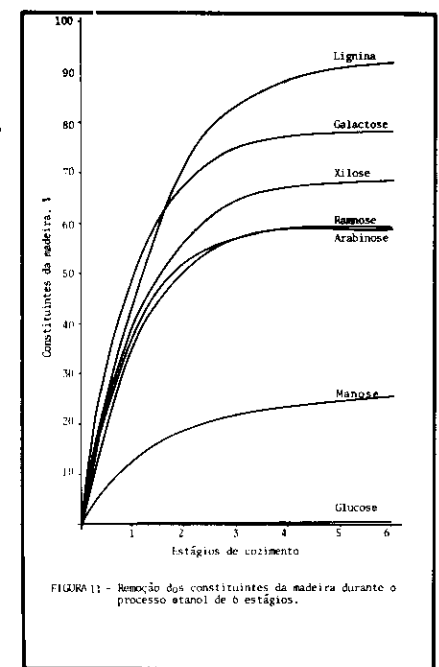


FIGURA 11 - Remoção dos constituintes da madeira durante o processo etanol de 6 estágios.

nalmente presente na madeira foram recuperados, em forma sólida, nos licores residuais. Entre os açúcares oriundos das hemiceluloses, a percentagem de recuperação mais alta foi a da galactose, seguida das de xilose, ranose, arabinose e manose.

3.4.4. Solubilidade em Clorofórmio

As frações de lignina e carboidratos recuperadas do licor residual do 1º estágio foram extraídas com clorofórmio, durante 24 horas, utilizando-se um extrator Soxhlet. As soluções de clorofórmio foram submetidas à evaporação sob vácuo e os resíduos foram pesados. Os resultados indicaram que apenas uma pequena quantidade (4,3%) da fração de carboidratos foi dissolvida pelo clorofórmio, ao passo que a solubilização da fração de lignina foi considerável (68,3%). A grande solubilidade em clorofórmio é uma indicação de que a lignina no licor residual foi, obviamente, decomposta em substâncias de baixo peso molecular.

Análises preliminares da porção de carboidratos extraída com clorofórmio, utilizando-se cromatografia de camada fina, cromatografia de líquidos em alta pressão e espectroscopia ultravioleta, indicaram, respectivamente, sua natureza fenólica, a presença de dois constituintes principais e a presença de estruturas fenólicas de alfacarbonil.

3.4.5. Espectroscopia Ultravioleta da Fração de Lignina

As frações de lignina recuperadas nos licores residuais do 1º, 3º e 5º estágios de cozimento foram analisadas por espectroscopia ultravioleta. Os espectros UV obtidos, em meios neutro e alcalino, para essas 3 frações foram praticamente iguais, indicando que a composição química da lignina decomposta no processo etanol não se modifica significativamente à medida que o cozimento progride. Na Figura 12 são ilustradas as curvas Δ

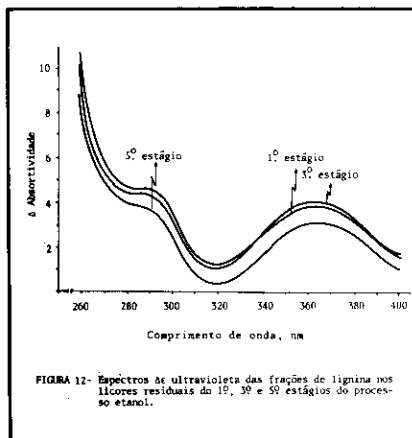


FIGURA 12 - Espectros de ultravioleta das frações de lignina nos licores residuais do 1º, 3º e 5º estágios do processo etanol.

E das frações de lignina nos licores residuais do 1º, 3º e 5º estágios. As curvas de todas as 3 frações de lignina indicaram, na região de 360-370 nm, a presença de estruturas de alfacarbonil fenólica e/ou estilbeno. Tais estruturas poderiam ser

responsáveis pelo máximo pouco pronunciado na região de 300 nm, por causa da sobreposição às faixas de absorção do grupo fenólico.

Para verificar a presença de grupos alfacarbonil, as amostras de lignina foram tratadas com NaBH_4 , em meio alcalino. A redução do grupo alfacarbonil para álcool evitaria a sobreposição das absorções fenólicas e alfacarbonil, permitindo, também, melhor determinação dos grupos fenólicos.

As curvas ΔE das amostras de lignina reduzidas apresentaram, claramente, decréscimo de absorção na faixa de 360-370 nm (Figura 13),

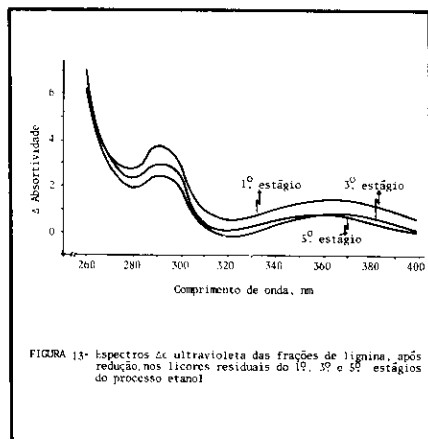


FIGURA 13 - Espectros de ultravioleta das frações de lignina, após redução, nos licores residuais do 1º, 3º e 5º estágios do processo etanol.

indicando a presença de grupos fenólicos de alfacarbonil na estrutura química das ligninas. Mesmo após a redução, ainda ocorreu alguma absorção na região de 360-370 nm, o que sugere a presença de ligações duplas conjugadas com o grupo fenólico (estrutura estilbeno).

QUADRO 1 - Teores de hidróxidos fenólicos e de grupos alfacarbonil fenólicos nas ligninas isoladas dos licores residuais do 1º, 3º e 5º estágios do processo etanol

Estágios de cozimento	Teores de hidróxidos fenólicos, %			
	Em relação ao peso total da lignina	Em relação ao total de unidades C_9 da lignina		
		Fenólicos com alfacarbonil	Fenólicos sem alfacarbonil	Total fenólico
1	2,8	3,0	19,7	21
3	2,9	3,0	19,0	22
5	3,0	3,0	17,5	18

O teor de grupos hidróxidos fenólicos nas ligninas, calculado segundo GOLDSCHMID (8), encontra-se no Quadro 12, juntamente com as percentagens de unidades fenólicas, com e sem grupos alfacarbonil, determinadas

pelo método sugerido por ADLER e MARTON (1). Para essas determinações, o valor da unidade de peso foi considerado como sendo 203 (Quadro 13). Como pode ser observado no Quadro 12, apenas uma pequena quantidade (menos que 2%) do peso total da fração de lignina é constituída por grupos hidroxílicos fenólicos.

3.4.6. Espectroscopia Infravermelha da Fração de Lignina

As frações de lignina nos licores residuais do 1º, 3º e 5º estágios do cozimento etanol foram analisadas por espectroscopia infravermelha. Todas as 3 amostras de lignina apresentaram espectros praticamente iguais, o que pode ser tomado como indicação de que as ligninas nos licores residuais dos diferentes estágios eram quimicamente semelhantes. O espectro infravermelho da lignina no licor residual do 1º estágio é apresentado na Figura 14.

Com a finalidade de obter maiores informações sobre a natureza dos grupos funcionais responsáveis pela absorção na faixa de 1700 cm^{-1} , a lignina isolada no 1º estágio de cozimento foi reduzida com NaBH_4 , determinando-se seu espectro IV. A redução não alterou a absorção nessa faixa, indicando a presença de grupos de ácidos carboxílicos ou ésteres.

O espectro IV da lignina reduzida foi utilizado para calcular o teor de grupos metoxílicos por unidade C_9 de lignina e os teores das unidades de guaiacil e siringil, seguindo-se o procedimento des-

crita por SARKANEN, CHANG e ALLAN (17). A relação MeO/C_9 foi determinada como sendo 1,45, indicando que aproximadamente 55% das unidades C_9 eram do tipo guaiacil e 45% do tipo siringil.

3.4.7. Espectroscopia de Ressonância

QUADRO 13 - Composição analítica e Formulas C₉ da fração de lignina isolada do licor residual do 1.^o estágio do processo etanol

Ligninas	C%	H%	O%	OCH ₃ %	COCH ₃ %	Formulas C ₉				
						C	H	O	OCH ₃	COCH ₃
Original	61,58	5,70	32,72	21,58	-	9	7,34	2,74	1,40	-
Reduzida	61,34	5,72	32,94	21,58	-	9	7,39	2,77	1,42	-
Reduzida e Acetilada	61,26	5,57	33,17	17,20	24,44	9	5,81	2,50	1,46	1,50

Grupos hidroxílicos na lignina (calculados a partir das análises elementares e UV):

HO na lignina: 1,50/C₉ | Fenólicos: 0,3/C₉ com alfa-carbonil: 0,05/O₉
 Não-Fenólicos: 1,2/C₉ sem alfa-carbonil: 0,25/O₉

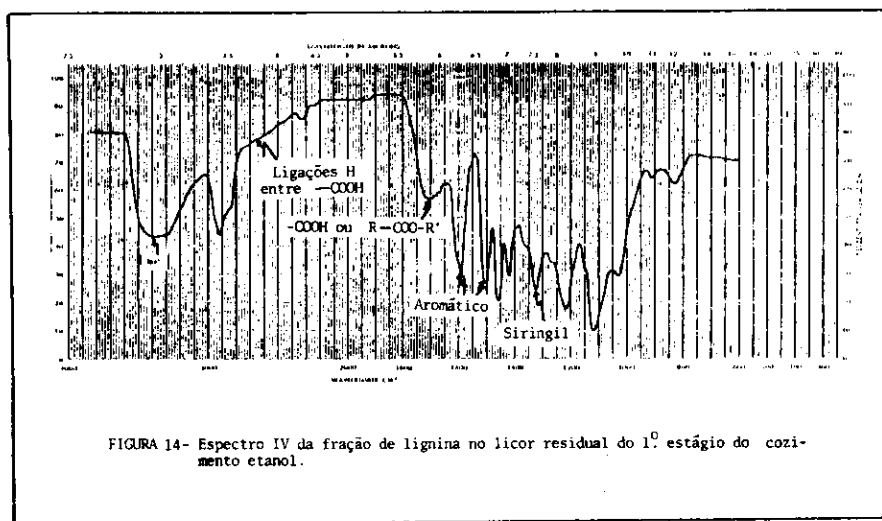


FIGURA 14- Espectro IV da fração de lignina no licor residual do 1.^o estágio do cozimento etanol.

Nucleomagnética da Fração de Lignina

As ligninas isoladas dos licores residuais do 1.^o, 3.^o e 5.^o estágios de cozimento etanol, após acetilação, foram analisadas por RNM, tendo as 3 ligninas apresentado espectros

RNM muito semelhantes. O espectro RNM da lignina do 1.^o estágio é apresentado na Figura 15.

As relações H-metoxílico/H-acetil, para cada lignina, foram calculadas utilizando as curvas de integração de prótons metoxil e ace-

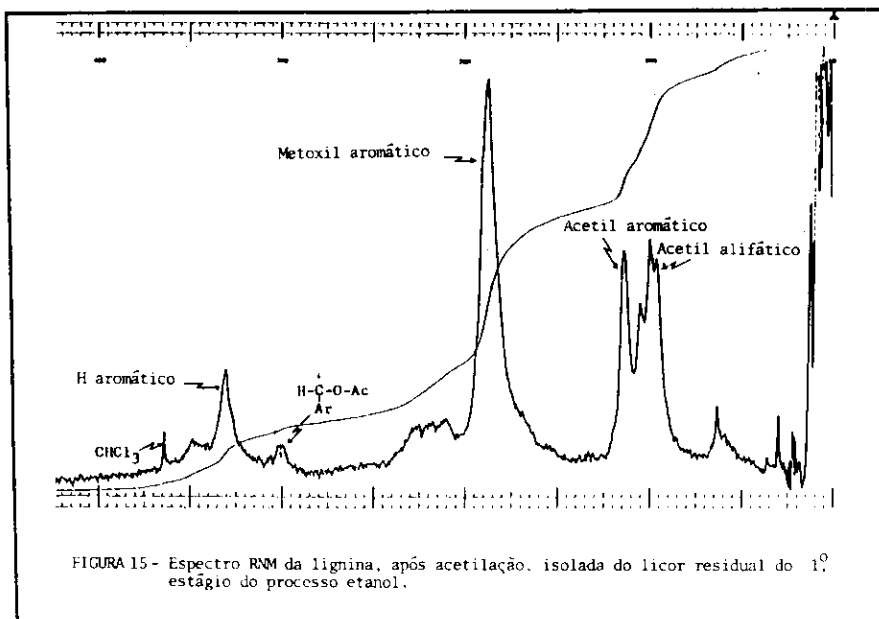


FIGURA 15- Espectro RNM da lignina, após acetilação, isolada do licor residual do 1.^o estágio do processo etanol.

til. Essas relações variaram de 1,01 a 1,16, indicando, como nas análises UV e IV, que as ligninas presentes nos licores residuais de diferentes estágios do cozimento etanol são, quimicamente, muito semelhantes.

3.4.8. Análises Elementares e dos Grupos Metoxílicos

Considerando que uma grande semelhança entre as ligninas nos licores residuais de diferentes estágios foi repetidamente demonstrada pelas análises UV, IV e RNM, apenas a lignina obtida do 1.^o estágio foi analisada quanto à composição elementar e grupos metoxílicos. Essas análises foram realizadas para a lignina original, para a lignina reduzida e para a lignina reduzida-acetilada. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 13.

As fórmulas C₉ da lignina original e da lignina reduzida revelaram que ambas tinham teores quase idênticos de átomos de hidrogênio. A presença de grupos carbonílicos na lignina original deveria causar, após redução com NaBH₄, aumento do teor de H na lignina reduzida. Tal aumento, entretanto, não foi observado, indicando a inexistência de grupos carbonílicos ou, o que parece mais provável, que a concentração de tais grupos era muito baixa para ser detectada por aquele método.

Considerando-se a lignina de folhosas como sendo constituída por apenas unidades guaiacil e siringil, a relação MeO/unidade C₉ da lignina original (Quadro 13) é uma indicação de que 60% das unidades de fenilpropano da lignina eram do tipo guaiacil. Esses resultados estão de acordo com valores semelhantes determinados pela espectroscopia infravermelha.

4. CONCLUSÕES

Cozimentos kraft indicaram que polpas branqueáveis com boas características de resistência e rendimento podem ser produzidas com madeira jovem (3 - 4 anos) de *Eucalyptus viminalis*. O uso de madeira mais velha deverá resultar em polpas com propriedades de resistências ainda melhores.

Misturas aquosas com 45% (por peso) de etanol não produziram deslignificação suficiente em digestores descontínuos, a 185°C.

Para a produção de polpa etanol bem deslignificada, em digestores descontínuos, é necessário utilizar um processo de multiestágios. Pelo menos seis estágios, de 20 minutos cada um, a 185°C, são necessários para a obtenção de polpas com um número kappa de 22,8 e um rendimento de 44,6%. Tais polpas apre-

sentam características de difícil refinamento e resistências consideravelmente mais baixas que as das polpas kraft. Para produção de polpas de alta qualidade, parece que tratamento com etanol-água em multiestágios não poderá substituir um processo contínuo.

A produção de polpa etanol pelo processo de multiestágios resulta em forte decomposição e dissolução das hemiceluloses e num significativo decréscimo do grau de polimerização da celulose. A remoção da lignina durante o cozimento etanol ocorre, inicialmente, de maneira rápida, quando uma grande quantidade da lignina é removida, ocorrendo, a seguir, remoção lenta da lignina residual.

A composição química da lignina decomposta nos licores residuais do processo etanol apresenta peso molecular relativamente baixo e não parece alterar-se significativamente à medida que o cozimento progride.

5. LITERATURA CITADA

1. ADLER, E. e MARTON, J. *Acta Chemica Scandinavica*, **13** (1): 75-96, 1959.

2. ARONOVSKY, S.I. e GORTNER, R.A. The cooking process. IX - Pulping wood with alcohols and other organic reagents. *Ind. Eng. Chem.*, **28** (11): 1270-1276, 1936.

3. BORCHARDT, L.G. e PIPER, C.V. A gas chromatographic

method for carbohydrate as editol-acetates. *TAPPI* **53** (2): 257-260, 1970.

4. CANADIAN CHEMICAL PROCESSING. What's cooking in dissolving pulps? *Can. Chem. Processing*, **47** (9): 72, 75-76, 1963.

5. CHANG, P.C. & PASZNER, L. Recovery and GC Analysis of wood sugars from organosolv saccharification of douglas-fir heartwood. Trabalho apresentado no "1976 Canadian Wood Chemistry Symposium", Mont. Gabriel, P.Q., Setembro 1976.

6. CHANG, P.C., PASZNER, L.P. & BOHNENKAMP, G. Comparative dissolution rates of carbohydrates and lignin during acidified aqueous organosolv (AAOS) saccharification of alcohol-benzene extracted douglas-fir and aspen woods. Trabalho apresentado no "TAPPI Forest Biology/Wood Chemistry Symposium", Madison, junho 1977.

7. CUNDY, P.F. e BECK, M.M. The determination of alpha-cellulose in unbleached pulps. *Paper Trade Journal*, **124** (18): 36-37, 1947.

8. GOLDSCHMID, O. Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, **26** (9): 1421-1423, 1954.

9. GOMIDE, J.L.; KUTSCHA, N.P.; SHOTTAFFER, J.E. & ZABEL, L.W. Kraft pulping and fiber

characteristics of five brazilian woods. *Wood and Fiber*, **4** (3): 158-169, 1972.

10. KLEINERT, T.N. Ethanol-water delignification of wood - rate constant and activation energy. *TAPPI*, **58** (8): 170-171, 1975.

11. KLEINERT, T.N. Organosolv pulping with aqueous ethanol. *TAPPI*, **57** (8): 99-102, 1974.

12. KLEINERT, T.N. Thermischer Holzaufschluss in Alkohol-wassermischungen. *Holzforschung und Holzverwertung*, **19** (4): 60-65, 1967.

13. KLEINERT, T.N. U.S. Patent, 3.585.104, 1971.

14. KLEINERT, T.N. e TAYENTHAL, K. Ueber neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und inkrusten verschiedener Holze. *Angew. Chem.*, **44**: 788-791, 1931.

15. KLEINERT, T. N. e TAYENTHAL, K. U. S. Patent 1.856.567, 1932.

16. PHILLIPS, M. The chemistry of lignin. *Chem. Rev.*, **14**: 103-170, 1934.

17. SARKANEN, K.V., CHANG, H. e ALLAN, G.G. Species Variation in lignins. III. Hardwood lignins. *TAPPI*, **50** (12): 587-590, 1967.

18. TASMAN, J. E., Analysis and Testing, *In Pulp and Paper Manufacture. Vol. II*, MacDonald, R.G., Ed., Mc Graw-Hill, Nova York, 1969.