

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CÂMPUS DE BOTUCATU

**EFEITO DO PROCESSO DE AUTO-HIDRÓLISE E  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS  
GRANDIS* X *EUCALYPTUS UROPHYLLA* E *EUCALYPTUS GRANDIS***

**ALAINE PATRÍCIA DA SILVA MORAIS**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências  
Agronômicas da UNESP – Câmpus de  
Botucatu, para obtenção do título de Doutor  
em Ciência Florestal

BOTUCATU – SP  
Junho - 2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CÂMPUS DE BOTUCATU

**EFEITO DO PROCESSO DE AUTO-HIDRÓLISE E  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS  
GRANDIS* X *EUCALYPTUS UROPHYLLA* E *EUCALYPTUS GRANDIS***

**ALAINE PATRÍCIA DA SILVA MORAIS**

Orientador: Prof.º Dr. Cláudio Angeli Sansígolo

Tese apresentada à Faculdade de Ciências  
Agronômicas da UNESP – Câmpus de  
Botucatu, para obtenção do título de Doutor  
em Ciência Florestal

BOTUCATU – SP  
Junho – 2015

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO  
DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA  
- LAGEADO - BOTUCATU (SP)

M827e      **Morais, Alaine Patrícia da Silva, 1980-**  
              **Efeito do processo de auto-hidrólise e caracterização**  
**química da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus***  
***urophylla* e *Eucalyptus grandis* / Alaine Patrícia da Silva**  
**Morais. - Botucatu : [s.n.], 2015**  
              **xi, 92 f. : ils. color.; fots. color.; grafs. color.,**  
**tabs.**

**Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Fa-**  
**culdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2015**  
              **Orientador: Cláudio Angeli Sansígolo**  
              **Inclui bibliografia**

**1. Eucalipto. 2. Madeira - Química. 3. Hidrólise. I. San-**  
**sígolo, Cláudio Angeli. II. Universidade Estadual Paulista**  
**"Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de**  
**Ciências Agrônômicas. III. Título.**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE BOTUCATU  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS DE BOTUCATU

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO: "EFEITO DO PROCESSO DE AUTO-HIDRÓLISE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* E *Eucalyptus grandis*"**

**AUTORA: ALAINE PATRICIA DA SILVA MORAIS**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM CIÊNCIA FLORESTAL, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO  
Dep de Ciencia Florestal / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu

Prof. Dr. JOSE CLAUDIO CARASCHI  
Coordenadoria de Curso de Engenharia Industrial / Unidade de Itapeva

Prof. Dr. ELIAS TAYLOR DURGANTE SEVERO  
Dep de Ciencia Florestal / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu

Prof. Dr. MARIO DE OLIVEIRA NETO  
Depto. Física e Biofísica - IBB Unesp

Profa. Dra. ADRIANA LIMA MORO  
Depto. Ciências Agrárias - UNOESTE

Data da realização: 01 de junho de 2015.

**Dedico**

À Deus que me conduz em todos os momentos.

À Nossa Senhora minha intercessora.

Ào meu Esposo, Leandro, presente de Deus.

Àos meus pais, Reginaldo e Aldiva, pois me ensinaram o que é amar.

À minha Tia e ao mesmo tempo mãe, Maria de Jesus, sempre presente, obrigada.

Àos meus irmãos: Makson, Elaine, Lucas e Felipe, pois juntos somos mais que  
vencedores.

Às minhas sobrinhas, Ariara, Ludimila e Áchila pelas alegrias.

À minha cunhada Liumara, pelos momentos familiares.

Ào meu cunhado Suelio (in memoriam), ao meu avô Arsênio (in memoriam) e a  
minha prima Lucivania (in memoriam), pois guardo comigo boas lembranças...  
saudades.

## Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus que me concedeu o entendimento

A Nossa Rainha, Senhora Nossa, Mãe de todos os povos, minha intercessora.

Ao meu esposo (Leandro), aos meus pais (Reginaldo e Aldiva), a minha tia (Maria de Jesus), aos meus irmãos (Makson, Clayn, Lucas e Felipe), as minhas sobrinhas (Ariara, Ludimila e Archila), ao meu cunhado Suelio (in memoriam) e a minha cunhada (Liumara), pelos momentos felizes, minha amada família, Deus seja louvado por isso.

A minha nova família, Orlando, Maria e família pela acolhida.

A toda minha família em geral, avós, tios, tias, primos, primas... enfim fica o meu agradecimento, pela colaboração.

Aos meus amigos Edeimar e Adriana, pelo incentivo, pelo apoio, pela colaboração e o mais importante pela amizade.

A minha querida amiga Estelita, pela ajuda, pelas conversas e também pela troca de experiências.

A Dona Marystella pelo aconchego de sua casa, pelos agasalhos e também pelas meias de tricô.

A minha amiga de república Ana Karolina, pois juntas dividimos bons momentos.

As minhas amigas de república (Kelly, Ana Emília e Andréia), que também fazem parte desta história, obrigada meninas.

Aos meus amigos de comunidade, Família Paróquia do Sagrado Coração de Jesus, pelo acolhimento e pelas orações.

As minhas amigas Rosemary e Luciana, pela presença, pelo apoio e por tudo virar em festa no final.

A minha amiga Maila, sua mãe Laurinda e seu pai Luiz, meu muito obrigado.

A minha amiga Glenda pelas risadas.

A Lilian, pela grande ajuda no laboratório.

A minha amiga Rosângela pela colaboração.

A Gláucia, por sempre ficar atenta e compartilhar comigo mensagens com avisos importantes, obrigada.

À Universidade Estadual Paulista, pela oportunidade na minha formação acadêmica.

À Capes pela bolsa de estudos.

Ào Programa Ciência Florestal, por ter me recebido, estou feliz por ter colaborado com o programa.

À todos os professores da FCA/UNESP que colaboraram comigo através das aulas.

Às meninas da pós-graduação, pois sempre foram bem atenciosas comigo.

À biblioteca e a todos que fazem parte dela, pois adquiri grandes aprendizagens e boas amizades.

Ào professor Cláudio pela orientação e pela tranquila convivência.

À todos que fizeram, fazem e ainda irão fazer parte da minha vida, Deus os abençoe.

## SUMÁRIO

	Página
<b>RESUMO.....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>6</b>
2.1.    Objetivo Geral .....	6
2.2.    Objetivos Específicos .....	6
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>7</b>
3.1.    Madeira de Eucalipto.....	7
3.2.    Fibras lignocelulósicas .....	8
3.3.    Organização das fibras.....	8
3.4.    Composição química dos materiais lignocelulósicos .....	9
3.4.1.    Celulose .....	10
3.4.1.1.    Estrutura molar .....	10
3.4.2.1.    Cristalinidade .....	12
3.4.1.3.    Grau de Polimerização .....	14
3.4.2.    Hemiceluloses.....	15
3.4.2.1.    Xilanas .....	17
3.4.2.2.    Mananas .....	18
3.4.2.3.    Galactanas .....	18
3.4.3.    Lignina.....	18
3.4.4.    Extrativos.....	20
3.5.    Auto-hidrólise.....	21
3.6.    Processos de auto-hidrólise da madeira.....	22
3.7.    Processo kraft .....	28
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
4.1.    Matéria-prima para o estudo.....	30
4.2.    Métodos .....	31
4.2.1.    Amostragem da madeira de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> para o estudo cinético .....	31
4.3.    Análises químicas da serragem tidas como controle (não-hidrolisadas) de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	32
4.3.1.    Determinação do teor absolutamente seco da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	32

## SUMÁRIO

## Página

4.3.2. Determinação do teor de extrativos da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	33
4.3.3. Determinação do teor de lignina da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	34
4.3.4. Determinação do teor de holocelulose da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	34
4.3.5. Determinação do teor de celulose da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	35
4.3.6. Determinação do teor de hemiceluloses da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	36
4.3.7. Determinação do índice de cristalinidade da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	36
4.4. Auto-hidrólise da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	37
4.4.1. Rendimento da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> auto-hidrolisada .	39
4.4.2. Caracterização química da serragem auto-hidrolisada de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	39
4.4.3. Condições selecionadas para a determinação do índice de cristalinidade após a auto-hidrólise.....	40
4.5. Análise dos resultados .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1. Análise química da serragem não hidrolisada de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i>	41
5.2. Rendimento, análise química e índice de cristalinidade da serragem pré-hidrolisada de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	43
5.2.1. Rendimento bruto .....	44
5.2.2. Extrativos e Lignina .....	51
5.2.3. Holocelulose, celulose e hemiceluloses .....	61
5.2.4. Índice de Cristalinidade (ICr) da serragem do <i>Eucalyptus urograndis</i> e do <i>Eucalyptus grandis</i> .....	76
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE TABELAS

Página

<b>Tabela 1</b> – Diferenças entre celulose e hemiceluloses (adaptado de D'ALMEIDA, 1988). .....	16
<b>Tabela 2</b> – Quantia relativa das hemiceluloses (adaptado de D' ALMEIDA, 1988). ....	17
<b>Tabela 3</b> – Composição química, rendimento da polpa e índice de cristalinidade (ICr)....	23
<b>Tabela 4</b> – Composição da madeira residual de <i>E. globulus</i> após a auto-hidrólise e rendimento sólido .....	24
<b>Tabela 5</b> – Rendimento e composição química da madeira de <i>E. globulus (in natura)</i> e auto-hidrolisada .....	24
<b>Tabela 6</b> – Rendimento e composição química da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i> pré-hidrolisada.....	25
<b>Tabela 7</b> – Composição química e rendimento da madeira de <i>E. globulus</i> (%).....	26
<b>Tabela 8</b> – Composição química da madeira de <i>E. globulus</i> .....	27
<b>Tabela 9</b> - Condições utilizadas no tratamento da auto-hidrólise da serragem de <i>E.</i> <i>urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	39
<b>Tabela 10</b> - Condições utilizadas na determinação do índice de cristalinidade da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> auto-hidrolisada .....	40
<b>Tabela 11</b> - Composição química da serragem tida como controle (não-hidrolisada) de <i>E.</i> <i>urograndis</i> .....	41
<b>Tabela 12</b> - Composição química da serragem tida como controle (não-hidrolisada) de <i>E.</i> <i>grandis</i> .....	42
<b>Tabela 13</b> - Rendimento da pré-hidrólise da serragem de <i>E. urograndis</i> .....	46
<b>Tabela 14</b> - Rendimento da pré-hidrólise da serragem de <i>E. grandis</i> .....	47
<b>Tabela 15</b> - Teor de extrativos totais e da lignina após a auto-hidrólise da serragem de <i>E.</i> <i>urograndis</i> .....	53
<b>Tabela 16</b> - Teor de extrativos totais e da lignina após a auto-hidrólise da serragem de ...	54
<b>Tabela 17</b> - Teores de holocelulose, celulose e hemiceluloses após a auto-hidrólise da serragem de <i>E. urograndis</i> .....	65
<b>Tabela 18</b> - Teores de holocelulose, celulose e hemiceluloses após a auto-hidrólise da serragem de <i>E. grandis</i> .....	66
<b>Tabela 19</b> - Resultados do índice de cristalinidade por difração em raios-X na serragem auto-hidrolisada do <i>E.urograndis</i> .....	78
<b>Tabela 20</b> – Resultados do índice de cristalinidade por difração em raios-X na serragem auto-hidrolisada do <i>E. grandis</i> .....	78

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1</b> - Estrutura da organização da parede celular (adaptado de SAKA, 2001; THOMAS, 1991). .....	9
<b>Figura 2</b> - Estrutura da celulose (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989). .....	10
<b>Figura 3</b> – Grupo terminal redutor e não-redutor da molécula de celulose (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989). .....	11
<b>Figura 4</b> – Tipos de ligações-H que acontecem entre grupos-OH das moléculas de celulose (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989). .....	11
<b>Figura 5</b> – Representação de um corte transversal de microfibrilas da celulose (adaptado de PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003) .....	12
<b>Figura 6</b> – Difractogramas de vários materiais diferentes (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989). .....	14
<b>Figura 7</b> – Estrutura dos principais monossacarídeos que formam as hemiceluloses (adaptado de PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003).....	16
<b>Figura 8</b> – Representação dos precursores primários da lignina (adaptado de KESHWANI, 2010). .....	19
<b>Figura 9</b> – Esquema experimental dos tratamentos aplicados a este estudo .....	31
<b>Figura 10</b> – Minirreatores utilizado no processo de auto-hidrólise da serragem (MORAIS, 2015). .....	38
<b>Figura 11</b> - Rendimento bruto da auto-hidrólise da serragem de <i>E.urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> (R <sub>1</sub> ; R <sub>2</sub> ; R <sub>3</sub> ; R <sub>4</sub> ; R <sub>5</sub> ; R <sub>6</sub> ; R <sub>7</sub> ; R <sub>8</sub> ; R <sub>9</sub> ; e R <sub>10</sub> ) .....	50
<b>Figura 12</b> - Teor de extrativos totais após a auto-hidrólise da serragem de <i>E.urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> (E <sub>1</sub> ; E <sub>2</sub> ; E <sub>3</sub> ; E <sub>4</sub> ; E <sub>5</sub> ; E <sub>6</sub> ; E <sub>7</sub> ; E <sub>8</sub> ; E <sub>9</sub> ; e E <sub>10</sub> ).....	57
<b>Figura 13</b> - Teor de lignina após a auto-hidrólise da serragem de <i>E.urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> (L <sub>1</sub> ; L <sub>2</sub> ; L <sub>3</sub> ; L <sub>4</sub> ; L <sub>5</sub> ; L <sub>6</sub> ; L <sub>7</sub> ; L <sub>8</sub> ; L <sub>9</sub> ; e L <sub>10</sub> ) .....	60
<b>Figura 14</b> – Teor de holocelulose após a auto-hidrólise da serragem de <i>E.urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> (Hol <sub>1</sub> ; Hol <sub>2</sub> ; Hol <sub>3</sub> ; Hol <sub>4</sub> ; Hol <sub>5</sub> ; Hol <sub>6</sub> ; Hol <sub>7</sub> ; Hol <sub>8</sub> ; Hol <sub>9</sub> e Hol <sub>10</sub> ). .....	69
<b>Figura 15</b> - Teor de celulose após a auto-hidrólise da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> (C <sub>1</sub> ; C <sub>2</sub> ; C <sub>3</sub> ; C <sub>4</sub> ; C <sub>5</sub> ; C <sub>6</sub> ; C <sub>7</sub> ; C <sub>8</sub> ; C <sub>9</sub> ; e C <sub>10</sub> ) .....	72
<b>Figura 16</b> – Teor de hemiceluloses após a auto-hidrólise da serragem de <i>E.urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> (H <sub>1</sub> ; H <sub>2</sub> ; H <sub>3</sub> ; H <sub>4</sub> ; H <sub>5</sub> ; H <sub>6</sub> ; H <sub>7</sub> ; H <sub>8</sub> ; H <sub>9</sub> e H <sub>10</sub> ).....	75
<b>Figura 17</b> – Difractogramas da serragem de <i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i> .....	83

**LISTA DE ABREVIATURAS**

ABRAF	Associação Brasileira de Produtos de Florestas Plantadas
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
C	Celulose
D	Difratogramas
DRX	Difração de Raios-X
E	Extrativos
<i>E. globulus</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>
<i>E. grandis</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>
<i>E. urograndis</i>	<i>Eucalyptus urograndis</i>
<i>E. urophylla</i>	<i>Eucalyptus urophylla</i>
GP	Grau de Polimerização
H	Hemiceluloses
Hol	Holocelulose
ICr	Índice de Cristalinidade
L	Lignina
R	Rendimento
SSF	Sacarificação e Fermentação Simultânea
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
I	Intensidade
I <sub>AM</sub>	Região Amorfa
I <sub>002</sub>	Região Cristalina

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
C	Carbono
°C	Grau Celsius
cm	Centímetros
DAP	Diâmetro à altura do peito (da árvore)
g	Gramma
h	Hora
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
Kg	quilograma
kV	quilovolts
L	Litro
L/kg	Relação litro:quilograma
m	metro
mA	Miliar Ampère
min	Minuto
MJ/kg	Megajoules por Quilograma
mL	Mililitro
mm	Milímetro
NaClO <sub>2</sub>	Clorito de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
OH	Hidroxila
%	Por cento ou Porcentagem
≤	Menor igual
,	Minuto
~	Aproximadamente
θ	Theta
≈	Aproximadamente igual
u.a.	Unidade Atômica
α	Alfa
β	Beta

## EFEITO DO PROCESSO DE AUTO-HIDRÓLISE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS GRANDIS* X *EUCALYPTUS UROPHYLLA* E *EUCALYPTUS GRANDIS*

### RESUMO

A indústria papelreira vem focando em estudos atuais que buscam alternativas para separar a madeira em seus componentes, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, pois eles que escondem as diversas oportunidades da biorrefinaria integrando processos produtivos de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa. A solubilização das hemiceluloses por auto-hidrólise tem sido proposta como o primeiro passo da biorrefinaria. E os materiais extraídos com a auto-hidrólise (licores auto-hidrolisados) podem ser usados na produção de produtos químicos e biocombustíveis. Assim, este trabalho avaliou o efeito da temperatura e do tempo na auto-hidrólise da serragem do *Eucalyptus urograndis* e do *Eucalyptus grandis* para obtenção de possíveis dados cinéticos do comportamento dos componentes químicos (extrativos, lignina, holocelulose, celulose e hemiceluloses) e ainda o rendimento e o índice de cristalinidade, visando estabelecer os pontos de máxima extração das hemiceluloses do material pré-hidrolisado. Os experimentos foram realizados em amostras de serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* tidas como controle (não-hidrolisadas) e pré-hidrolisadas. O material foi auto-hidrolisado em minirreatores em diferentes temperaturas (110, 130, 150, 170 e 190 °C) até atingir os diferentes tempos (0, 5, 15, 30, 60, 120 e 150 minutos). Em cada reator foi usada a relação licor:madeira (10:1 L:kg de madeira seca). Os resultados mostraram que as variáveis (temperatura e tempo) influenciam no rendimento; com a diminuição do teor de lignina da serragem auto-hidrolisada ocorreu um aumento do teor de extrativos; apenas uma pequena quantidade de celulose foi removida em comparação às hemiceluloses e uma rápida diferença ocorreu no índice de cristalinidade da celulose, entre os tratamentos. Concluiu-se que com a auto-hidrólise da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* é possível um tratamento sem afetar drasticamente a lignina e a celulose.

---

Palavras-chave: *Eucalyptus urograndis*; *Eucalyptus grandis*; Auto-hidrólise, Componentes químicos

EFFECT OF THE PROCESS OF AUTOHYDROLYSIS AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF WOOD *EUCALYPTUS GRANDIS* X *EUCALYPTUS UROPHYLLA* AND *EUCALYPTUS GRANDIS*. Botucatu, 2015. 92 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ALAINE PATRÍCIA DA SILVA MORAIS

Adviser: CLÁUDIO ANGELI SANSÍGOLO

## SUMMARY

The paper industry has been focusing on current studies that seek alternatives for separating wood into its components, cellulose, hemicellulose, lignin and extractives; they hiding the various biorefinery opportunities by integrating production processes of fuels and chemicals from biomass. The solubilization of hemicelluloses by auto-hydrolysis has been proposed as the first step in biorefinery. And the extracted materials with autohydrolysis (autohydrolysed liquors) can be used to produce biofuels and chemicals. Thus, this study evaluated the effect of temperature and time in autohydrolysis of *Eucalyptus urograndis* and *Eucalyptus grandis* possible to obtain kinetic data on the behavior of chemicals (extractives, lignin, holocellulose, hemicelluloses and cellulose) and also income and crystallinity index, to establish the points of maximum extraction of hemicelluloses prehydrolysed material. The experiments were performed in *E. urograndis* and *E. grandis* samples taken as a control (non-hydrolyzed) and prehydrolyzed. The material was autohydrolyzed minirreatores at different temperatures (110, 130, 150, 170 and 190 °C) to achieve different times (0, 5, 15, 30, 60, 120 and 150 minutes). In each minireactor was used to liquor ratio: wood (10: 1 L: kg dry wood). The results showed that the variables (temperature and time), influence on the yield; with decreasing lignin content of the sawdust was autohydrolyzed an increase in the extractives content; only a small amount of cellulose is removed compared hemicelluloses and a quick difference occurred in the cellulose crystallinity index between treatments. It is concluded that with *E. urograndis* and *E. grandis* sawdust autohydrolysis can drastically affect treatment without lignin and cellulose.

---

Keywords: *Eucalyptus urograndis*; *Eucalyptus grandis*; Autohydrolysis; Chemicals

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se com as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose e papel que são as florestas plantadas de eucalipto e de pinus, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. Em todo o mundo, o Brasil ocupa importantes posições, é o quarto maior produtor mundial de celulose e o maior produtor mundial de celulose de eucalipto. Já em relação ao papel, o Brasil é o nono maior produtor mundial.

No entanto, a indústria papeleira vem focando em estudos para isolar a madeira em seus componentes, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, pois são estes componentes que camuflam as diversas oportunidades da biorrefinaria, integrando processos produtivos de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa.

A celulose é um polímero não-ramificado de  $\beta$ -D-glicose cujas unidades estão unidas por ligações  $\beta$ -1,4 com uma estrutura semi-cristalina altamente ordenada e de alta massa molar. Já as hemiceluloses são macromoléculas ramificadas compostas de polissacarídeos de baixa massa molar denominadas heteroglicanas constituídas por unidades de monossacarídeos (D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose e L-arabinose). Todavia, a lignina é composta de uma macromolécula amorfa e tridimensional de alta massa molar associada com a celulose e as hemiceluloses. Enfim, todas as espécies de madeira possuem quantidades variáveis de outras substâncias, os

compostos orgânicos e inorgânicos, referidas como o teor de extrativos e cinzas da madeira, respectivamente (D'ALMEIDA, 1988; SJÖSTRÖM, 1993; KESHWANI, 2010).

Porém, uma tecnologia ideal para a valorização dos constituintes químicos da madeira, antes da polpação kraft não produziria nenhuma alteração no rendimento da polpa ou nas propriedades da polpa kraft de qualidade. A única alteração seria que alguns dos produtos químicos da madeira que não ficam retidas na polpa seriam direcionados para um uso final mais elevado economicamente (SMITH; CULLINAN; KRISHNAGOPALAN, 2008).

Na produção de celulose quase 50% de hemiceluloses são parcialmente dissolvidas no licor preto, juntamente com a lignina. As hemiceluloses produtos de degradação, uma mistura complexa de açúcares ácidos, são difíceis de separar e purificar a partir do licor preto resultante, o qual é queimado em uma caldeira de recuperação para produção de energia (MENDES et al., 2011). Mesmo que a lignina tenha um poder calorífico elevado, aproximadamente 27,0 MJ/kg, o poder calorífico das hemiceluloses é quase metade, resultando em uma contribuição limitada para a total rentabilidade do processo (VILA et al., 2011).

Neste âmbito, há inúmeras opções de processos, todos eles com um pré-tratamento hidrotérmico, também chamado de processamento de água quente ou de auto-hidrólise, que pode ser utilizado no fracionamento da madeira operando tanto com água ou com soluções ácidas

Segundo Garrote; Parajó (2002); El Hage et al. (2010) e Rafqul; Sakinah (2011), a auto-hidrólise é uma alternativa para a solubilização das hemiceluloses, com várias vantagens sobre a hidrólise ácida, como pequenas quantidades de produtos de degradação do açúcar e o de não se utilizar nenhum produto químico, somente água. Geralmente, a auto-hidrólise é utilizada como um pré-tratamento para produzir principalmente oligossacarídeos, sem modificar substancialmente a estrutura da celulose e lignina

Dentro deste contexto, surge à proposta da auto-hidrólise, efeito do comportamento dos componentes químicos da madeira de eucalipto. Então, neste trabalho foi avaliada a reação da temperatura e do tempo na pré-hidrólise da serragem do *Eucalyptus urograndis* e do *E. grandis*, para obtenção de possíveis dados cinéticos do comportamento dos componentes químicos, (extrativos, lignina, holocelulose, celulose, e hemiceluloses) e ainda o rendimento e o índice de cristalinidade, visando estabelecer os

pontos de máxima extração das hemiceluloses do material pré-hidrolisado. Para que em trabalhos futuros se possam explicar o impacto deste pré-tratamento na polpa celulósica usada para fabricação de celulose para papel, para que não haja perdas de rendimento, produção, eficiência e possíveis aumentos nos custos de produção de celulose.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o efeito da temperatura e do tempo no processo de auto-hidrólise sobre a serragem de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do *E. grandis*, com base na caracterização química do material pré-hidrolisado.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Caracterizar quimicamente a serragem da madeira, antes e após a auto-hidrólise;
- ✓ Avaliar a influência das variáveis como a temperatura e o tempo na liberação de partes das hemiceluloses;
- ✓ Propor novos tratamentos, capazes de extrair parte das hemiceluloses sem prejudicar a qualidade da celulose para fabricação de celulose para papel.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Madeira de Eucalipto

No Brasil, a madeira utilizada como matéria-prima para produção de polpa celulósica se originam de várias espécies arbóreas de eucalipto (*Eucalyptus* spp.) e pinus (*Pinus* spp.). A escolha dessas espécies para o reflorestamento foi baseada, em seu rápido crescimento (D'ALMEIDA, 1988).

O eucalipto é proveniente da Austrália e Tasmânia e corresponde ao gênero *Eucalyptus*, é da família botânica das Myrtaceae, abrangendo cerca de 605 espécies. São plantas arbóreas, variando de 25 a 54 m de altura, dependendo da espécie (D'ALMEIDA, 1988).

As florestas plantadas de eucalipto cobrem 4,8 milhões de hectares no Brasil segundo dados da ABRAF (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas). Desse total, 1,8 milhão é cultivado pela indústria de celulose e papel, o que corresponde a 81,2% das florestas plantadas desse setor (BRACELPA, 2014).

As empresas de celulose têm trabalhado com populações de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* para a produção de híbridos, devido à combinação das características de rápido crescimento e bom formato do tronco de *E. grandis* com a boa capacidade de brotação, resistência ao cancro, à seca e maior densidade

de *E. urophylla* (ASSIS, 1996). No Brasil, podem se destacar as espécies de *E. grandis*, *E. urophylla* e o seu híbrido para produção de celulose de fibra curta (MELLO JUNIOR, 2010).

### 3.2. Fibras lignocelulósicas

Segundo D'Almeida (1988), a maioria das fibras lignocelulósicas utilizadas na produção de polpas celulósicas e papel pertencem ao reino vegetal. As de maior importância econômica são as fibras de madeira, conhecidas por folhosas (porosas, duras ou hardwood) e resinosas (não-porosas, moles ou softwood).

Ainda que a maioria das fibras seja proveniente do tronco das árvores (parte lenhosa), elas também podem ser obtidas de outros tipos de plantas, não-madeira, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas, o bagaço de cana-de-açúcar (BRACELPA, 2014).

### 3.3. Organização das fibras

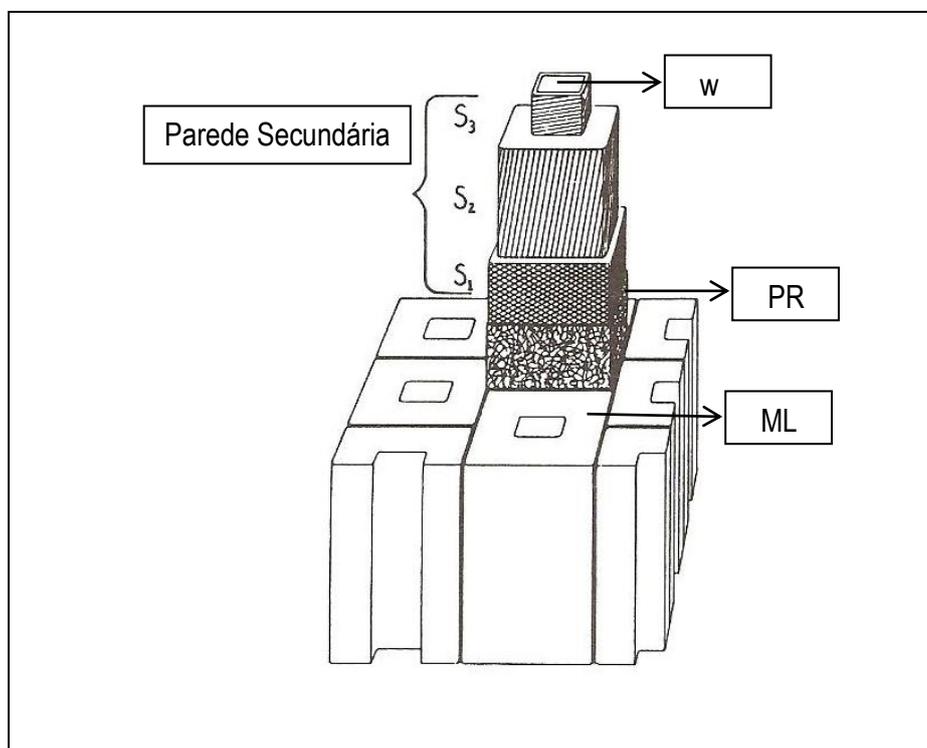
O principal componente da parede da célula vegetal é a celulose, constituída por cadeias de moléculas de glicose, ligadas entre si. Estas cadeias são agrupadas em feixes, formando as micelas (D'ALMEIDA, 1988; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001).

As micelas são agregadas em unidades maiores, as microfibrilas, que reúnem em torno de 2 000 moléculas de celulose. As microfibrilas agregam-se em fibrilas mais grossas, as macrofibrilas (D'ALMEIDA, 1988).

Após a divisão celular, as células recém-formadas permanecem unidas por uma substância intercelular, a lamela média (LM), formada basicamente por lignina. Sobre a lamela média depositam-se as primeiras camadas de celulose, compondo a parede primária (PR), etapa em que a célula cresce forçando a parede a se expandir. A parede secundária aparece após o crescimento da célula ter cessado (D'ALMEIDA, 1988).

Com a organização das microfibrilas, a parede secundária divide-se em três camadas: a camada mais próxima da parede primária - S1, a camada média - S2, bem mais espessa, cerca de 70 a 75% do total da parede celular e a camada interna,

denominada S3. E, também, a camada verrugosa - W (D'ALMEIDA, 1988; SJÖSTRÖM, 1993). A organização mais comum de uma fibra vegetal está representada na Figura 1.



**Figura 1** - Estrutura da organização da parede celular (adaptado de SAKA, 2001; THOMAS, 1991).

### 3.4. Composição química dos materiais lignocelulósicos

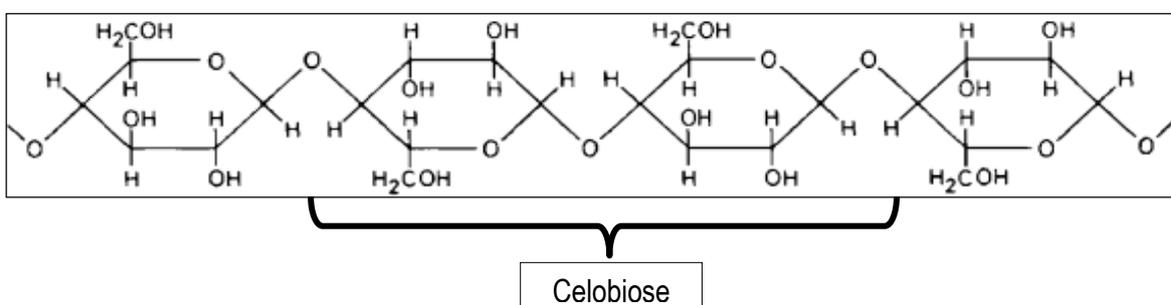
A grande disponibilidade de madeira no mundo e principalmente sua renovabilidade, fazem desse material um interessante foco de estudos. Constituída por celulose, hemiceluloses, lignina, pequenas quantidades de extrativos e sais minerais, a madeira apresenta-se como um composto que deve ser estudado, considerando-se suas propriedades químicas e morfológicas (LIMA et al., 2001).

A seguir apresenta-se uma descrição de cada um dos principais componentes da madeira.

### 3.4.1. Celulose

A celulose é o principal constituinte da madeira. Representando em média, de 40 - 45% da matéria seca da madeira na maioria das espécies (SJÖSTRÖM, 1993).

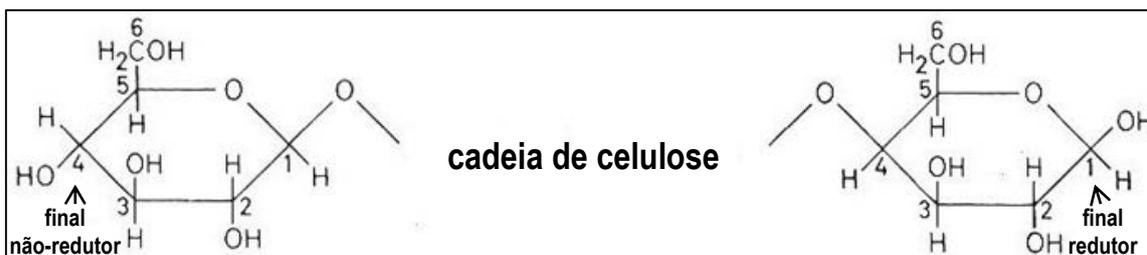
Em termos químicos, a celulose é um homopolissacarídeo formado por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose, que se ligam entre si por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). A unidade de repetição da cadeia de celulose é a celobiose, como mostra a Figura 2.



**Figura 2** - Estrutura da celulose (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989).

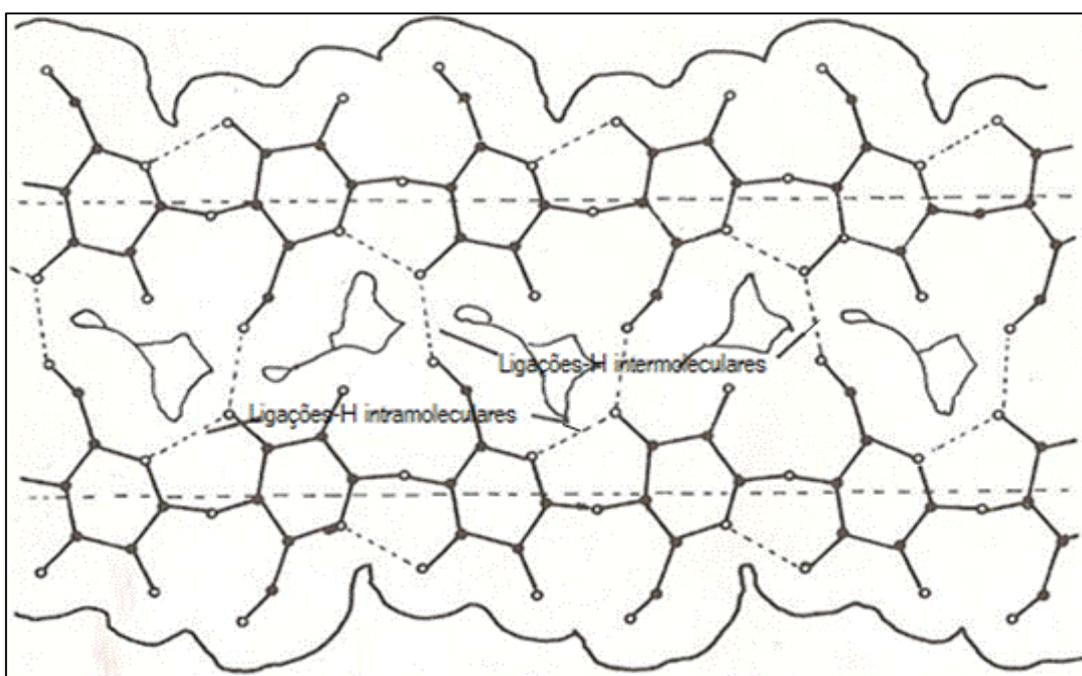
#### 3.4.1.1. Estrutura molar

Na formação da molécula de celulose, ocorrem reações sucessivas entre hidroxilas (OH) do carbono 1 de  $\beta$ -D-glicose, com OH do carbono 4 de outras  $\beta$ -D-glicose. (D'Almeida, 1988). Os grupos-OH em ambas as extremidades da cadeia de celulose mostram um comportamento diferente. A OH-C1 é um grupo hidroxialdeído derivado a partir da formação do anel por uma ligação hemiacetil intramolecular. É por isso que o grupo-OH no C1 tem propriedades final redutora, enquanto que o grupo-OH no C4 da cadeia de celulose é um grupo hidroxila alcoólico e, portanto, final não-redutor, exemplificados na Figura 3 (FENGEL; WEGENER, 1989).



**Figura 3** – Grupo terminal redutor e não-redutor da molécula de celulose (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989).

Moléculas de celulose são completamente lineares e têm uma forte tendência para formar dois tipos de ligações de hidrogênio, dependendo da posição das unidades de glicose, representados na Figura 4 (FENGEL; WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993; KESHWANI, 2010). Existem ligações entre os grupos-OH de unidades de glicose da mesma molécula de celulose (intramoleculares) e também ligações entre grupos-OH de unidades de glicose de moléculas de celulose adjacentes (intermoleculares) (FENGEL; WEGENER, 1989; D'ALMEIDA, 1988).



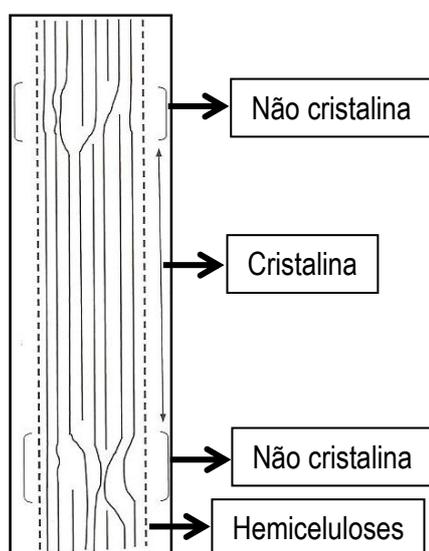
**Figura 4** – Tipos de ligações-H que acontecem entre grupos-OH das moléculas de celulose (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989).

As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e as ligações intermoleculares pela formação da fibra vegetal, isto é, as

moléculas de celulose se dispõem, produzindo as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (ESAU, 1974; D'ALMEIDA, 1988).

### 3.4.1.2. Cristalinidade

As fibras são formadas de regiões cristalinas e amorfas (Figura 5). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, existe uma transição de um arranjo ordenado (regiões cristalinas) das cadeias de celulose para um estado desordenado (regiões amorfas). Na região amorfa, as cadeias apresentam uma menor orientação (D'ALMEIDA, 1988; PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003).



**Figura 5** – Representação de um corte transversal de microfibrilas da celulose (adaptado de PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003)

As proporções de regiões ordenadas e desordenadas de celulose variam consideravelmente, dependendo da origem da amostra. Algodão é mais cristalino do que a celulose na madeira (SJÖSTRÖM, 1993). Em fibras de algodão, o grau de cristalinidade varia entre 80 e 70% e em polpas celulósicas de madeira cerca de 70 e 60% (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989; PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003).

Um aumento da cristalinidade durante o umedecer-se da celulose é explicado por um avanço de água (de regiões menos ordenadas para regiões ordenadas), causando uma redução das dimensões das regiões cristalinas, mas um aumento na posição de ordem. A hidrólise ácida, também provoca um aumento da cristalinidade (FENGEL; WEGENER, 1989).

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente) que na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade (D'ALMEIDA, 1988).

Portanto, pelo menos quatro diferentes formas cristalinas de celulose (celulose I, II, III e IV) são reconhecidas com base no seu padrão de difração de raios-X, por infravermelho ou acessibilidade química (D'ALMEIDA, 1988; MCGINNIS; SHAFIZADEH, 1991).

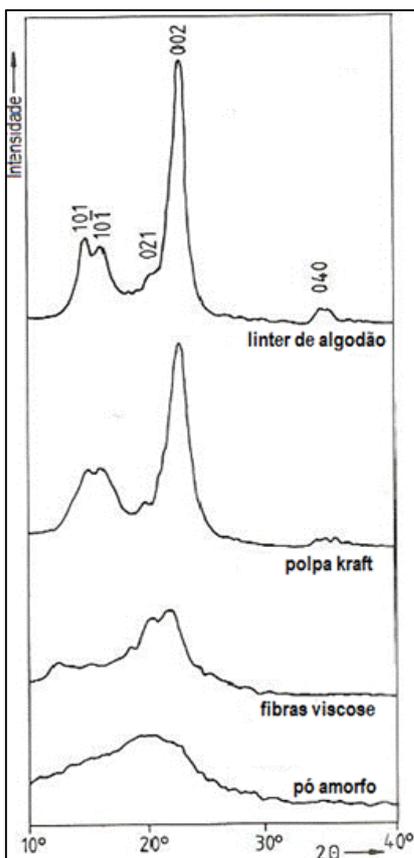
A celulose I, também conhecida como celulose nativa possui uma cela unitária. Esta cela é o arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina, que forma o volume total do cristal (D'ALMEIDA, 1988; MCGINNIS; SHAFIZADEH, 1991).

A celulose II é obtida da celulose I, por tratamento com solução aquosa alcalina (mercerização), ou por solução de regeneração (ex: saponificação de ésteres de celulose) (D'ALMEIDA, 1988; MCGINNIS; SHAFIZADEH, 1991).

A celulose III e IV são produzidas quando celulose I e II são submetidas a certos tratamentos químicos e aquecimento (SJÖSTRÖM, 1993).

O grau de cristalinidade da celulose pode ser definido através de medidas de difração de raios-X, por espectroscopia no infravermelho e acessibilidade química (D'ALMEIDA, 1988).

Os principais planos cristalinos são representados por picos de diferentes intensidades nos difratogramas de raios-X, representados na Figura 6 (FENGEL; WEGENER, 1989).



**Figura 6** – Difratomogramas de vários materiais diferentes (adaptado de FENGEL; WEGENER, 1989).

Através de difratogramas de raios-X (Figura 6), constata-se que os picos provenientes de vários planos não são baseados na linha zero, mas em um certo plano que deve ser atribuído a um não-cristalino ou região amorfa da celulose. A região amorfa varia o seu nível dependendo da origem da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

O grau de cristalinidade (índice de cristalinidade) que evidencia a região cristalina (em uma amostra de celulose) pode ser calculado por subtração do plano de toda a curva usando quer a altura (pico 002) ou toda a área (FENGEL; WEGENER, 1989).

### 3.4.1.3. Grau de Polimerização

De acordo com o número de unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose de uma molécula de celulose, determina-se o grau de polimerização (GP). O GP para uma certa

amostra é um valor médio, pois a fibra de celulose compõe-se em uma mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes (D`ALMEIDA, 1988).

Quantidades médias obtidas para o GP da celulose estão na faixa de 1.000 a 15.000 unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose, que corresponde à massa molar de 162.000 a 243.000 g/mol respectivamente, calculado pela massa da molécula de glicose (162) x GP (D`ALMEIDA, 1988).

No entanto, os vários graus de polimerização da celulose de origem vegetal, bem como de produtos de celulose técnica variam, como por exemplo, de celulose de algodão em cápsulas ainda fechada com GP de 15.300 e para fibras de rayon com GP de 305 (FENGEL; WEGENER, 1989).

### **3.4.2. Hemiceluloses**

As hemiceluloses constituem de 20 - 30% da composição total da madeira (BAEZA; FREER, 2001; SJÖSTRÖM, 1993; MARTIN, 2011). Elas pertencem a um grupo de polissacarídeos heterogêneos, e tal como a celulose a maioria das hemiceluloses funciona como material de apoio nas paredes celulares (SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses são mais reativas que a celulose. Elas são solúveis em álcali e algumas hemiceluloses das folhosas são solúveis em água (BAEZA; FREER, 2001). A maioria das hemiceluloses tem um grau de polimerização de até 200 (PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003; SJÖSTRÖM, 1993).

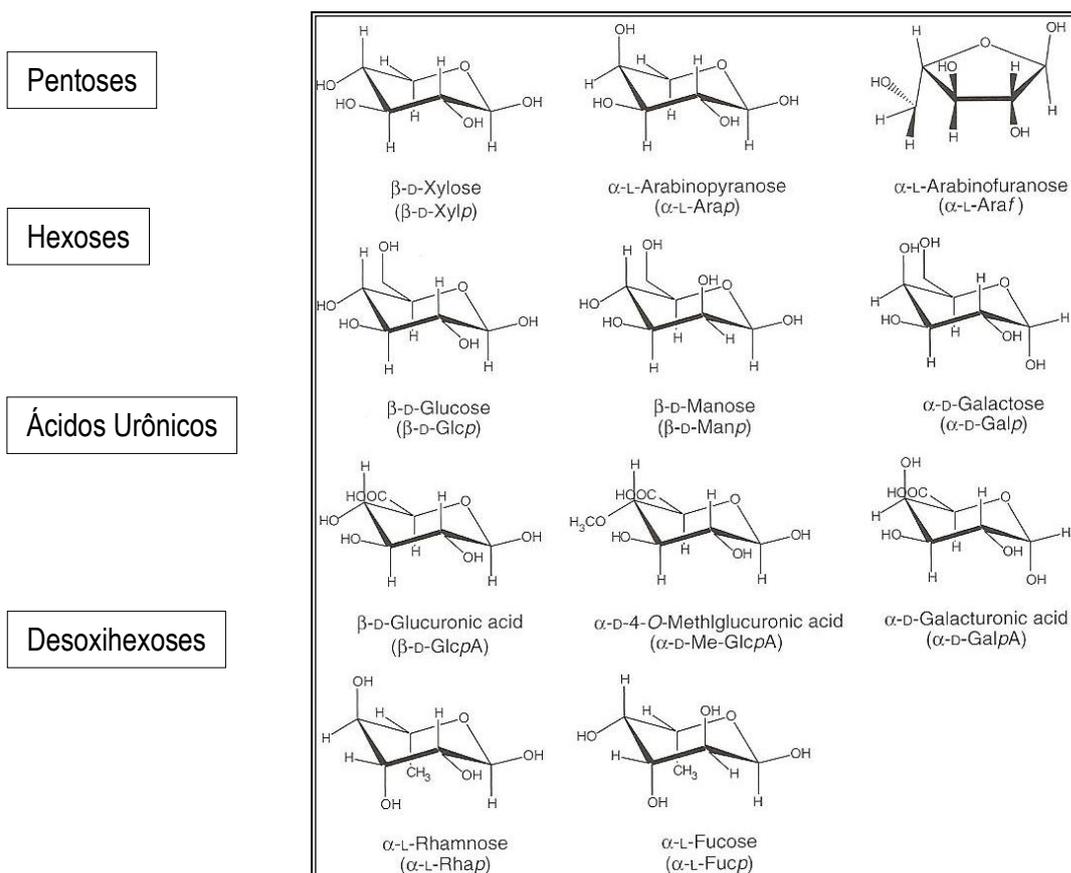
As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são “in situ”, amorfas; logo a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose, que possui regiões cristalinas (D`ALMEIDA, 1988).

As principais características que diferem a celulose das hemiceluloses estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Diferenças entre celulose e hemiceluloses (adaptado de D'ALMEIDA, 1988).

Celulose	Hemiceluloses
I) consiste em unidades de glicose ligadas entre si	I) consiste em várias unidades de açúcar ligadas entre si
II) tem grau de polimerização elevado	II) tem grau de polimerização baixo
III) possui regiões amorfas e cristalinas	III) são amorfas
IV) estrutura não-ramificada	IV) estrutura ramificada

Os monossacarídeos que são encontrados nas hemiceluloses incluem pentoses ( $\beta$ -D-xilose,  $\alpha$ -L-arabionose), hexoses ( $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glicose,  $\alpha$ -D-galactose) e ácidos urônicos (ácido  $\beta$ -D-glucurônico, ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilglucurônico, ácido  $\alpha$ -D-galacturônico) e pequenas quantidades de  $\alpha$ -L-Ramnose e  $\alpha$ -L-Fucose (Figura 7) (PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003; SJÖSTRÖM, 1993).

**Figura 7** – Estrutura dos principais monossacarídeos que formam as hemiceluloses (adaptado de PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003).

As hemiceluloses são macromoléculas, onde existem pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. Portanto, as hemiceluloses isoladas das madeiras são misturas complexas de polissacarídeos, assim os principais são: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas, e galactoglucomananas. A Tabela 2 mostra a quantidade relativa das macromoléculas presentes em coníferas e folhosas (D'ALMEIDA, 1988).

**Tabela 2** – Quantia relativa das hemiceluloses (adaptado de D' ALMEIDA, 1988).

<b>Hemiceluloses</b>	<b>folhosas</b>	<b>%</b>	<b>coníferas</b>	<b>%</b>
glucouranoxilana	muito grande	20 a 35	pequena	(-)
arabinoglucouranoxilana	traços	(-)	pequena a média	10-14
glucomanana	pequena	2-5	grande	12-20
galactoglucomanana	muito pequena	2-5	pequena a média	12-20
arabinogalactana	pequena	1-2	muito pequena	~2

As coníferas e folhosas diferem nas porcentagens de hemiceluloses totais e individuais e também na composição de tais hemiceluloses. Em relação às unidades de açúcar não glicosídicas presentes nas hemiceluloses da madeira, pode-se notar que as coníferas têm uma elevada proporção de unidades de manose e mais unidades de galactose do que em folhosas, porém, as folhosas possuem uma alta proporção de unidades de xilose e mais grupos acetila do que nas coníferas (FENGEL; WEGENER, 1989).

#### **3.4.2.1. Xilanas**

As xilanas são polissacarídeos com um esqueleto linear de unidades de xilose que estão ligados por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Nas folhosas, a cadeia de xilanas apresenta em intervalos irregulares grupos de ácido 4-O-metilglucurônico com unidades de xilose através de ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2). Muitos dos grupos-OH dos carbonos (C2 e C3) das unidades de xilose são substituídos por grupos O-acetila (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

O grau médio de polimerização do esqueleto de xilanas é cerca de 100 e 200, para as folhosas, dependendo da espécie de madeira e do modo de isolamento (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

#### **3.4.2.2. Mananas**

As mananas são polissacarídeos com um esqueleto linear formado por unidades de manose e glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). As mananas de madeira são também conhecidas por glucomananas. Nas folhosas, as glucomananas formam cadeias muito pouco ramificadas. A proporção de unidades de manose e glicose é de cerca de 1,5-2,0:1 na maioria das madeiras investigadas (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

O grau de polimerização de glucomananas nas folhosas é entre 60 e 70. Ainda nas folhosas, em comparação com a proporção de xilanas as glucomananas são de menor importância (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

#### **3.4.2.3. Galactanas**

As galactanas possuem um esqueleto linear de unidades de galactose ligadas entre si, por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3) e de cadeias laterais ligados por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6) de unidades de galactose, unidades de galactose e arabinose, somente unidades de arabinose e somente unidades de ácidos glucourônicos (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

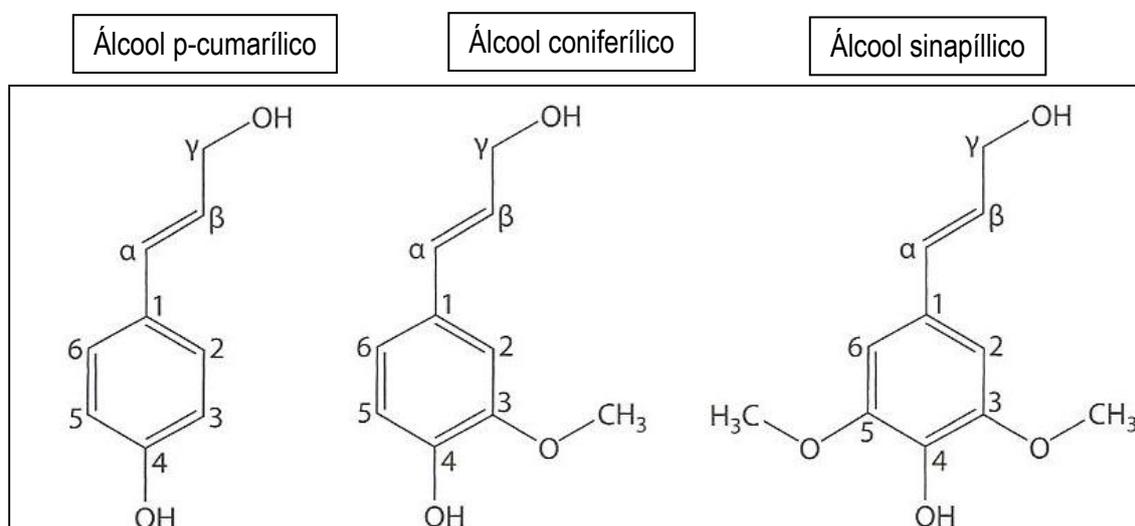
A proporção de unidades de galactose e arabinose é cerca de 6:1, e cerca de um terço das unidades de arabinose aparecem na forma piranosídica e dois terços sob a forma furanosídica (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

#### **3.4.3. Lignina**

A lignina contém como elementos somente carbono, hidrogênio e oxigênio (D'ALMEIDA, 1988). A lignina é a segunda macromolécula orgânica mais abundante depois da celulose, que constitui cerca de 20 a 30% do material da parede

celular da madeira, e é o componente estrutural mais complexo (KESHWANI, 2010; PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003).

Em termos químicos, a lignina é definida como uma macromolécula aromática altamente reticulada de unidades de fenilpropano com uma massa molar em torno de 10.000 unidades (SJÖSTRÖM, 1993; KESHWANI, 2010). O acoplamento das unidades de fenilpropano não ocorre de forma regular e repetitiva, o que é atribuído ao mecanismo de biossíntese da lignina, que se processa por via radicalar a partir da reação dos seguintes precursores primários: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que estão representados na Figura 8 (D'ALMEIDA, 1988; LIMA et al., 2001).



**Figura 8** – Representação dos precursores primários da lignina (adaptado de KESHWANI, 2010).

As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de éster (D'ALMEIDA, 1988).

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são: metoxílicos (-OCH<sub>3</sub>) – é o grupo funcional mais característico da lignina, hidroxílicos (-OH) – de natureza fenólica ou alcoólica, carbonilas (C=O) e carboxílicos (-CO<sub>2</sub>H), éter (R-O-R) – que podem ser aromáticos ou alifáticos, duplas ligações (-C=C-) e éster (COO-C) (D'ALMEIDA, 1988).

#### 3.4.4. Extrativos

Todas as espécies de madeira possuem (além da celulose, das hemiceluloses e da lignina), quantidades variáveis de outras substâncias, os compostos orgânicos e inorgânicos (geralmente mencionados como o teor de extrativos e cinzas da madeira), respectivamente (D'ALMEIDA, 1988).

No teor de extrativos temos materiais conhecidos por serem extraíveis (com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor). Portanto, nas cinzas temos materiais que não são extraíveis comumente com os agentes mencionados, (por exemplo, cinzas (< 1%), proteínas e substâncias pécticas (D'ALMEIDA, 1988).

O teor de extrativos na madeira seca é cerca de 3 a 10%, sendo que para as coníferas fica na faixa de 5 a 8% e para as folhosas entre 2 a 4% (D'ALMEIDA, 1988).

Conforme D'Almeida (1988) e Sjöström (1993), os extrativos organizam-se em vários grupos, conforme as particularidades estruturais, ainda que ocorra sobreposição na classificação. Os extrativos das folhosas possuem:

- I) monoterpenos (alguns); sesquiterpenos (raros); triterpenos (grande variedade) e diterpenos (raros);
- II) esteróides, glicosídeos de triterpenos e esteróides (produz em água “efeito de espuma”, os saponinos);
- III) graxas, ceras, ácidos graxos e álcoois;
- IV) fenóis (simples): sinapaldeido, ácido ferúlico, propioguaiacona, eugenol, siringaldeido, guaiacol e p-cresol;
- V) lignanas (siringaresinol, lioniresinol, ácido tomásico, ácido  $\alpha$  guaiacônico e azul de guaiaco).

E, as cinzas (não-extrativos), são formados, principalmente por sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio e de potássio e de magnésio (D'ALMEIDA, 1988).

### 3.5. Auto-hidrólise

Auto-hidrólise ou tratamento hidrotérmico é um pré-tratamento que utiliza apenas água como reagente, e vem recebendo atenção considerável devido a sua utilização no fracionamento da madeira.

À temperatura ambiente a água solubiliza apenas parte dos constituintes, que são os extrativos da madeira (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982). A água a temperaturas entre 150 e 170 °C provoca a hidrólise e a degradação de ramificações das cadeias principais das hemiceluloses (como ramificações de ácidos urônicos e de radicais acetil). Assim, o pH da solução cai de 3 a 4 e passa a ocorrer hidrólise ácida de hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e mesmo celulose (FOELKEL; ZVINAKEVICIUS; ANDRADE, 1979).

Deste modo, a celulose é mais resistente ao ataque que os outros componentes da madeira, todavia não é totalmente imune. A lignina sofre fragmentação e a maior parte permanece nos cavacos, o inconveniente é que o teor relativo de lignina nos cavacos pré-hidrolisados cresce e pode ocorrer polimerização da lignina, o que complica a deslignificação subsequente (FOELKEL; ZVINAKEVICIUS; ANDRADE, 1979).

A solubilização das hemiceluloses degradadas por auto-hidrólise tem sido proposta como o primeiro passo da biorrefinaria. Esta tecnologia conduz a uma fase de líquido rico em açúcares derivados de hemiceluloses ou de oligossacarídeos sem causar degradação significativa da celulose e lignina (GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJÓ, 2001a; GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJÓ, 2001b;) enquanto a celulose e a lignina permanecem em fase sólida e pode mostrar susceptibilidade para mais fracionamento (KIM; MOSIER; LADISCH, 2009; LASER et al., 2002).

No entanto, as hemiceluloses degradadas no licor da polpação kraft são bastante complexas e sua separação e purificação a partir do licor são difíceis (SJÖSTRÖM, 1993). O licor preto resultante é queimado na caldeira de recuperação para produzir energia térmica. Contudo, tendo menor poder calorífico do que a lignina, as hemiceluloses podem ser extraídas de preferência, antes do cozimento kraft, para produzir mais produtos de valor agregado (VAN HEININGEN, 2006; AL-DAJANI; TSCHIRNER, 2008).

Do ponto de vista sustentável, o uso de tratamento hidrotérmico, apresenta a vantagem de estar livre de outros produtos químicos, evitando assim, custos de

recuperação, neutralização e eliminação do impacto ambiental (CHAMBOST; MCNUTT; STUART, 2008). A auto-hidrólise facilita a separação das hemiceluloses, que podem ser utilizadas para a obtenção de oligossacarídeos, xilose e arabinose, para uma variedade de novas aplicações nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos (VÁZQUEZ et al., 2000; ALFARO, 2010). E, também como meio de fermentação para a produção de substâncias com um alto valor acrescentado, tais como o etanol combustível e xilitol que é um dos produtos que pode ser obtido a partir de xilose hemicelulósica (RIVAS et al., 2002; ALFARO, 2010).

A lignina tem uma capacidade calorífica mais elevada quando comparada com as hemiceluloses e é normalmente usada como combustível. A estrutura sugere que ela também pode desempenhar um essencial papel como produtos químicos, particularmente na formação de materiais supramoleculares e produtos químicos aromáticos (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011; HAMAGUCHI; CARDOSO; VAKKILAINEN, 2012).

As condições de pré-hidrólise são importantes. Água e vapor são inseridos sobre os cavacos com um tempo de hidrólise de 0,5 a 1 hora. Quanto maior a temperatura menor é o pH, diante disso a hidrólise é mais eficiente e o tratamento mais rápido. As madeiras de folhosas são mais facilmente hidrolisadas com água quente porque possuem maior abundância em radicais ácidos (FOELKEL; ZVINAKEVICIUS; ANDRADE, 1979).

Apesar da importância da influência das variáveis temperatura e tempo, outros fatores principais associados à matéria-prima, que irão definir o comportamento dos resultados da pré-hidrólise são: espécie da madeira, dimensão dos cavacos e relação madeira-solução (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982).

### **3.6. Processos de auto-hidrólise da madeira**

Castro et al. (2013), fizeram um estudo na intenção de fracionar a madeira de *Eucalyptus globulus* para a produção de xilitol e bioetanol, por meio de duas etapas de pré-tratamento dentro do contexto de um processo de biorrefinaria. Tratamento hidrotérmico foi utilizado como uma primeira abordagem para a criação de condições operacionais para obter o maior rendimento de xilose no licor. Para esta finalidade, foram consideradas condições de tempo e temperatura. O licor gerado foi pós-hidrolisado e

depois fermentado. Uma fração de polpa obtida a partir da elevada extração de xilose foi usada para remoção de lignina (por extração alcalina). Ambas as polpas foram usadas no processo de sacarificação e fermentação simultânea (SSF). Foi demonstrado que o tratamento hidrotérmico dos cavacos de madeira de *E. globulus* atende aos requisitos de um processo de pré-tratamento eficaz para alcançar a recuperação elevada de açúcar no licor pós-hidrolisado. A Tabela 3 mostra a composição química da madeira de *E. globulus* e das polpas 1 e 2.

**Tabela 3** – Composição química, rendimento da polpa e índice de cristalinidade (ICr)

(%)	Celulose	Xilana	Lignina	Rendimento da polpa	ICr
<i>E. globulus</i>	45,6 ± 1,4	17,5 ± 1,0	26,2 ± 0,9	-	76,8
Polpa – 1 <sup>a</sup>	45,1 ± 1,0	6,4 ± 0,4	23,8 ± 0,4	77,0 ± 1,9	83,0
Polpa – 2 <sup>b</sup>	44,2 ± 1,3	2,3 ± 0,7	10,5 ± 0,6	78,0 ± 1,3	81,7

Teor determinado com base na matéria-prima (%); <sup>a</sup>Polpa obtida do tratamento hidrotérmico; <sup>b</sup>Polpa obtida a partir da extração alcalina com NaOH da polpa 1.

O objetivo de Chirat; Lachenal e Sanglard (2012), foi definir um processo de extração das hemiceluloses a partir de cavacos de madeira de *Eucalyptus globulus*, antes de sua transformação em polpa para papel pelo processo kraft. Cavacos de madeira foram submetidos à auto-hidrólise e tratamentos de hidrólise ácida. Este estudo mostrou que é possível extrair quantidades significativas de xilose e de oligossacarídeos de xilose a partir de cavacos, antes da produção de celulose para papel. De um ponto de vista de produção de celulose, a remoção de xilanas antes do cozimento kraft leva a cavacos de folhosas que são mais fáceis para deslignificar e branquear, mas à custa de alguma perda de rendimento. As propriedades de resistência das polpas resultantes podem ser aceitáveis para a produção de papel, dependendo do grau de remoção das hemiceluloses.

Na pesquisa de Gütsch; Nousiainen e Sixta (2012), foram avaliados comparativamente a influência da auto-hidrólise e hidrólise ácida catalisada de cavacos de madeira de *E. globulus*, em relação ao seu potencial de fornecer um substrato para produtos derivados de xilana. Foi demonstrado que auto-hidrólise de *E. globulus* dissolve xilo-oligômeros e monômeros, ao passo que a adição de ácido sulfúrico, ácido oxálico favorece a degradação imediata da xilose monomérica. A Tabela 4 mostra a composição química e o rendimento da madeira de *E. globulus*.

**Tabela 4** – Composição da madeira residual de *E. globulus* após a auto-hidrólise e rendimento sólido

Temperatura (°C)	150				170			200		
	Tempo (min)	29	50	69	113	7	18	60	20	37
Celulose	40,3	40,0	38,9	38,8	42,3	42,4	37,3	39,0	36,1	37,8
Xilana	13,9	12,6	10,7	6,8	13,7	8,4	3,9	1,6	0,8	0,5
Lignina	23,1	23,0	23,0	23,4	22,3	22,5	23,0	21,5	22,5	24,5
Rendimento	94,58	91,85	86,76	79,01	91,95	83,19	72,80	66,76	64,49	65,73

base madeira seca (%)

Romaní; Garrote e Parajó (2012), fizeram um estudo da otimização da produção de bioetanol de auto-hidrolisados da madeira de *E. globulus*, operando em elevadas cargas de substrato no modo SSF (sacarificação e fermentação simultânea). Os dados experimentais dos autores confirmam que o processamento de auto-hidrólise da madeira de *E. globulus* seguido por SSF da fase sólida resultante é uma estrutura adequada para a produção de bioetanol de segunda geração. Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Rendimento e composição química da madeira de *E. globulus* (*in natura*) e auto-hidrolisada

Temperatura (°C)	<i>in natura</i>	210	220	230
Rendimento	-	71,8	69,1	70,7
Celulose	44,7 ± 0,4	61,5	64,1	60,1
Xilana	24,7 ± 0,01	1,76	1,15	0,62
Lignina	24,7 ± 0,01	31,3	31,3	36,5
Extrativos	2,96 ± 0,15	-	-	-

(expressa em g/100g de matéria-prima, base seca)

Longue Júnior e Colodette (2011), avaliaram o impacto da remoção de hemiceluloses de cavacos de madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, por tratamento de auto-hidrólise dos cavacos, no comportamento do processo kraft subsequente e na branqueabilidade e qualidade da polpa. Determinaram também, as condições ótimas de tempo e temperatura para extração parcial das hemiceluloses de cavacos de eucalipto. Concluíram que o processo de auto-hidrólise permitiu remoção de até 60% do teor de pentosanas da madeira (170 °C, por 30 minutos); que o licor preto derivado do cozimento kraft de cavacos auto-hidrolisados apresentou maior teor de sólidos

totais e de sólidos orgânicos e maior poder calorífico que o licor de cavacos-referência (sem auto-hidrólise); o custo para branquear a polpa de cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos foi mais baixo que o da polpa-referência; as viscosidades finais das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados foram mais baixas, porém aceitáveis; e as cargas poluentes dos efluentes de branqueamento das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados foram substancialmente mais baixas que as da polpa-referência. Os resultados mostrados pelos autores em relação ao tratamento de auto-hidrólise encontram-se na Tabela 6.

**Tabela 6** – Rendimento e composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* pré-hidrolisada

Parâmetros	152			160			170				
Temperatura (°C)	152			160			170				
Tempo (minutos)	30	45	60	15	30	45	5	10	15	20	30
Rendimento (%)	96,6	94,4	93,1	96,3	91,5	87,1	94,7	92,4	88,9	87,2	83,5
Lignina insolúvel (%)	-	-	-	-	-	-	24,5	24,2	25,4	26,7	26,8

Romaní et al. (2011), fornece uma avaliação experimental sobre o processamento sequencial de *Eucalyptus globulus* por auto-hidrólise – deslignificação organosolv como um método para a obtenção de: a) produtos valiosos derivados de hemiceluloses (sacarídeos hemicelulósicos); b) solvente solúvel, fragmentos da lignina livres de enxofre; c) sólidos de celulase suscetível apropriados como substratos para a produção de bioetanol de segunda geração. Os autores concluíram que o método de processamento descrito, permitiu um eficiente fracionamento da madeira de *E. globulus*. As hemiceluloses foram convertidas em mono e oligossacarídeos, enquanto a madeira auto-hidrolisada foi extensivamente deslignificada utilizando soluções não catalisadas. A Tabela 7 mostra os dados obtidos na madeira.

**Tabela 7** – Composição química e rendimento da madeira de *E. globulus* (%)

Temperatura (°C)	<i>in natura</i>	185	190	195	200	205
Celulose	44,39	54,3	57,5	58,7	61,4	60,6
Xilana	17,49	10,9	6,18	5,17	4,34	2,73
Lignina	27,67	26,3	30,8	32,8	32,0	32,2
Rendimento	-	81,8	74,2	74,0	73,3	72,4
Extrativos	2,4	-	-	-	-	-
Cinzas	0,23	-	-	-	-	-

(expressa em Kg/100 Kg de madeira, base seca)

No trabalho de Testova et al. (2011), a auto-hidrólise da madeira de bétula como processo potencial de isolamento de produtos base-xilana antes da polpação alcalina foi estudada com detalhe. Tiveram primeiro como base, conduzir os experimentos de auto-hidrólise numa série de tempos e proporções líquido-madeira segundo Testova et al. (2009). A partir daí dois tratamentos foram selecionados, temperatura e tempo (150 °C/36 min e 170 °C/48 min) e proporção líquido-madeira (4:1, L:kg) para encontrar as condições essenciais de polpa para papel e de polpa para dissolução, respectivamente. Dentre as conclusões, constataram que o tratamento com a temperatura mais elevada, parece ser vantajoso por duas razões. Em primeiro lugar, a polpa resultante obtida depois do cozimento kraft pode ser utilizado como polpa para dissolução, que, dependendo da pureza final, representa um valor significativamente mais elevado do que uma polpa para papel de qualidade. Em segundo lugar, a maior intensidade de auto-hidrólise permite a recuperação de cerca de 8 – 10% de açúcares na madeira seca, dos quais 50% são monossacarídeos.

A pesquisa de Vila et al. (2011), forneceu uma avaliação sobre a compatibilidade entre auto-hidrólise e polpação kraft da madeira de *E. globulus*. Sólidos auto-hidrolisados provenientes de uma fase de auto-hidrólise (realizada sob condições selecionadas para alcançar a remoção seletiva de hemiceluloses) foram submetidos à polpação kraft sob uma variedade de condições operacionais cobrindo a faixa de interesse. A fim de estabelecer uma base para avaliar a suscetibilidade de polpas de deslignificação, as amostras de madeira bruta foram também submetidas ao processamento kraft para a obtenção de polpas possuindo teores de lignina na mesma faixa. As melhores polpas kraft obtidas a partir dos auto-hidrolisados foram submetidos a uma sequência de branqueamento otimizado. Concluíram que as hemiceluloses foram amplamente separadas (como produtos solúveis) na primeira fase do processamento, a lignina foi extensivamente

solubilizada na etapa de polpação, que estabelece as polpas de celulose, baixo número kappa. A sequência de branqueamento considerada levou a uma polpa final com viscosidade no limite aceitável para aplicações de celulose solúvel, que seriam favorecidas pela composição da polpa (baixo número kappa e teor insignificante de hemiceluloses residuais).

No trabalho de Mendes et al. (2009), o objetivo foi extrair as hemiceluloses associadas a madeira de *E. globulus*, que são principalmente constituídos de xilanas, para a produção de bioetanol, enquanto preserva a qualidade da celulose para a produção de papel. Uma auto-hidrólise ou uma hidrólise ácida de cavacos de madeira foi realizada, seguida por uma hidrólise secundária, quando necessário. As repercussões do pré-tratamento da madeira em cozimento kraft e branqueamento também foram avaliadas, para compreender totalmente a viabilidade deste conceito de biorrefinaria (combinando a produção de etanol e de polpação de folhosas). Os autores concluíram que os processos de hidrólise promoveram um aumento na taxa de cozimento, isto é, fator-H mais baixo para o mesmo número Kappa, mas uma redução no rendimento geral da polpa de celulose foi registrada (10% para auto-hidrólise e 15% para hidrólise ácida). Outras contribuições positivas vêm da diminuição dos requisitos de branqueamento (até 15% da necessidade de dióxido de cloro) e a remoção de uma grande fração de íons metais da madeira. Do ponto de vista da produção de celulose, as condições de auto-hidrólise são mais atraentes do que uma hidrólise ácida. A Tabela 8 mostra os dados obtidos na madeira.

**Tabela 8** – Composição química da madeira de *E. globulus*

Procedimentos	(%)
Lignina	21,5
Glicose	52,5
Xilose	14,8
Extrativos	1,3
Cinzas	0,2
Celulose	≈ 50
Hemiceluloses	≈ 26

O foco do estudo de Smith; Cullinan e Krishnagopalan (2008), foi o destino dos açúcares de cavacos de madeira de pinho que estão degradados quimicamente como um componente do licor preto. Porém, com o intuito de alcançar esta meta, fizeram um estudo para compreender os efeitos da pré-hidrólise na polpação kraft, através do monitoramento do balanço dos materiais no processo. Testes preliminares

indicaram que aproximadamente 50% das hemiceluloses em *Pinus taeda* podem ser removidos em duas horas através da pré-hidrólise ou hidrólise ácida (ácido acético) a 170 °C. A proporção dos açúcares indicou que a celulose foi minimamente afetada, mesmo com os tratamentos extremos. Contudo, a polpa para papel, após o cozimento kraft destes cavacos pré-hidrolisados não foi a mesma que a da polpa convencional do ponto de vista do rendimento ou resistência. Encontrar um processo que irá extrair os açúcares, sem degradação e sem reduzir significativamente a resistência e rendimento da polpa para papel exigirá, no mínimo, que controle o tempo, temperatura e pH da reação.

Segundo Yoon; Macewan e Van Heiningen (2006), durante a polpação kraft de coníferas cerca de 15 – 20% do peso da madeira como hemiceluloses (25 - 30% na madeira) acabam consumidas no licor de polpação. Portanto, a quantidade combinada de hemiceluloses de coníferas removidas no processo pré-extração e subsequente processo de polpação deve ser semelhante, ou menor do que 15 - 20% (com base na madeira). Esta pesquisa investigou se este objetivo pode ser conseguido com a pré-hidrólise (com água) e subsequente cozimento kraft de cavacos de Pinus. O efeito do tempo e da temperatura na extração das hemiceluloses no rendimento e propriedades da polpa de celulose obtidas após subsequente cozimento kraft foram investigados e os resultados foram comparados com as polpas kraft comum do mesmo número kappa. Concluíram que a viscosidade da polpa sugere que as propriedades de resistência do papel, feitas a partir das polpas kraft pré-extraídas serão semelhantes ao da polpa kraft controle. Porém, mais pesquisas são necessárias, para entender o mecanismo subjacente ao menor rendimento da polpa de madeira original, base seca, depois da pré-extração com água.

O tempo e a temperatura, são dois fatores importantes para o estudo da viabilidade dos produtos de degradação que surgem na auto-hidrólise e da subsequente polpação kraft, para manter a qualidade da polpa. Relatamos alguns dados que justificam a necessidade de um estudo detalhado do tempo e da temperatura na auto-hidrólise da madeira, antes da polpação kraft.

### **3.7. Processo kraft**

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são de eucalipto e de pinus, responsáveis por mais de 98% do volume

produzido. A madeira é picada em pequenos pedaços os cavacos, que são submetidos a processos mecânicos e químicos para a produção da celulose (BRACELPA, 2014).

Os cavacos são submetidos a um cozimento, em um digestor (equipamento de pressão), com a utilização de água, licor de cozimento e temperaturas (na faixa de 150°C). O objetivo é separar as fibras de celulose da lignina (substância que une essas fibras), e que compõe junto com a celulose, a maior parte da madeira (BRACELPA, 2014).

Depois da separação, as fibras celulósicas formam uma pasta marrom que, na próxima etapa do processo, passa por uma série de processos e reações químicas, responsáveis por depurar, lavar e branquear essa polpa até a alvura desejada (BRACELPA, 2014).

Após essas etapas, a celulose terá principalmente duas finalidades, será destinada para produção de papel (no caso de fábricas integradas) ou será estocada em fardos (para comercialização como celulose de mercado) (BRACELPA, 2014).

A lignina, após a separação das fibras não é descartada. Ela passa por outro processo que gera energia e, ao mesmo tempo, recupera os reagentes químicos usados no cozimento (BRACELPA, 2014).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Matéria-prima para o estudo

O material consistiu de 10 árvores de um clone do híbrido do *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* (E. urograndis) e 10 árvores de um clone de *Eucalyptus grandis*, gentilmente cedidas pela empresa Lwarcel Celulose e Papel, em Lençóis Paulista-SP. As árvores foram retiradas da Fazenda Nova América com seis anos de idade no momento do corte.

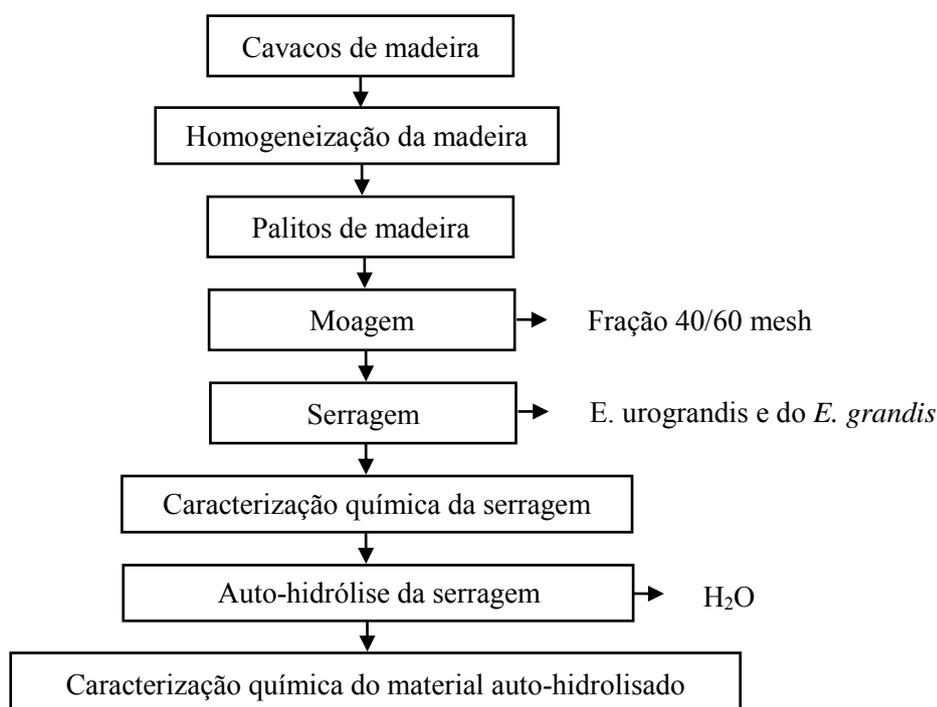
Foram amostradas 10 árvores representativas do DAP médio do talhão e abatidas com auxílio de motosserra. Após a medição da altura total e comercial de cada árvore foram retirados discos com 3 cm de espessura na base e a 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial (totalizando 5 discos por árvore).

Na sequência, foram retiradas cunhas de 90° dos cinco discos retirados de cada árvore. Este procedimento foi realizado para as dez árvores amostradas da madeira do *Eucalyptus urograndis* e do *Eucalyptus grandis*. Estas cunhas foram reduzidas manualmente a cavacos e acondicionados em sacos plásticos.

## 4.2. Métodos

Os experimentos foram realizados nas amostras de serragem do *Eucalyptus urograndis* e do *Eucalyptus grandis* tidas como controle (não-hidrolisadas) e pré-hidrolisadas.

O fluxograma a seguir (Figura 9) mostra o resumo esquemático dos métodos que foram aplicados a este estudo.



**Figura 9** – Esquema experimental dos tratamentos aplicados a este estudo

### 4.2.1. Amostragem da madeira de *E. urograndis* e do *E. grandis* para o estudo cinético

Os cavacos foram homogeneizados com o objetivo de se obter uma amostra composta representativa desses materiais genéticos, e em quantidade suficiente para a realização dos estudos cinéticos.

Os cavacos foram reduzidos a palitos. Na sequência reduzidos à serragem em macro moinho tipo Willey. A serragem produzida foi classificada em peneiras para a obtenção da fração entre 40/60 mesh (0,420/0,250 mm) utilizando agitador

granulométrico eletromagnético e em seguida armazenadas em sacos plásticos para serem utilizados nos experimentos. Estas dimensões usadas na amostra são recomendadas segundo a norma TAPPI para análise química (TAPPI T 264 cm-97) e também foi a fração utilizada nesta pesquisa.

#### **4.3. Análises químicas da serragem tidas como controle (não-hidrolisadas) de *E. urograndis* e do *E. grandis***

A análise química da serragem (40/60 mesh) antes da auto-hidrólise foi realizada segundo os procedimentos padrão de caracterização química, mencionados a seguir:

- Teor de umidade - TAPPI T 412 om-94 (metodologia descrita no item 4.3.1);
- Teor de extrativos totais - álcool etílico-tolueno 1:2; álcool etílico e água quente - TAPPI T 204 cm-97 (metodologia descrita no item 4.3.2);
- Teor de lignina insolúvel em ácido sulfúrico - TAPPI T 222 om-98 (metodologia descrita no item 4.3.3);
- Teor de holocelulose - deslignificação com clorito de sódio (metodologia descrita no item 4.3.4);
- Teor de celulose - Método peroxiacético (WRIGHT; WALLIS, 1998) – metodologia descrita no item 4.3.5;
- Teor de hemiceluloses - determinado por diferença (metodologia descrita no item 4.3.6);
- Determinação do índice de cristalinidade (SEGAL et al., 1959) – metodologia descrita no item 4.3.7.

##### **4.3.1. Determinação do teor absolutamente seco da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis***

O teor de umidade foi realizado de acordo com a norma TAPPI T 412 om-94. Em cápsulas de petri previamente tarados adicionou-se  $\approx 2,0000$  g de amostra, que foi levada à estufa ( $105 \pm 2$  °C). Após um tempo mínimo de 4 horas, transferiu-se a cápsula para o dessecador até atingir massa constante. O teor de umidade foi determinado pela Equação 1:

$$\% \text{ a.s.} = \frac{\text{PS}}{\text{PU}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Porcento absolutamente seco (% a.s.)

PS = peso da serragem após secagem na estufa, em gramas

PU = peso úmido inicial, em gramas

#### 4.3.2. Determinação do teor de extrativos da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

Pesou-se o equivalente a 1,0000 g de serragem (levando em consideração o teor absolutamente seco) em sachês de papel filtro, depois transferidos para o corpo do extrator (soxhlet). A remoção dos extrativos foi realizada em três etapas. A primeira foi a extração com solvente álcool-tolueno (1:2) durante 8 h para extração; na segunda etapa, as mesmas amostras no mesmo extrator, sofreram extração com etanol (álcool etílico). Essas amostras foram extraídas por mais 8 h e novamente reservadas e na terceira etapa, as amostras foram extraídas em um béquer com água quente por 3 h. Após a extração com água quente, as amostras nos seus respectivos sachês de papel filtro foram secas ao ar livre. Na sequência, as amostras foram transferidas para um béquer tarado de 50 mL. Após as etapas de extração as amostras foram secas em estufa a  $105 \pm 2$  °C. Resfriou-se em dessecador até obter massa constante. O teor de extrativos foi determinado usando a Equação 2:

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{m_A - m_{AL}}{m_A} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

% E = porcentagem do teor de extrativos

$m_A$  = massa da amostra seca (livre de umidade), em gramas

$m_{AL}$  = massa da amostra seca e livre de extrativos totais, em gramas

#### 4.3.3. Determinação do teor de lignina da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

Em sachês de papel filtro, pesou-se o equivalente a 1,0000 g de serragem seca e livre de extrativos totais. Em seguida transferiu-se toda a serragem do sachê para um béquer e acrescentou-se 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%. Essa mistura foi mantida em banho de água (18 à 20 °C) durante 2 h, sendo homogeneizados periodicamente. Após as duas horas a amostra foi transferida para um erlenmeyer de 1 L usando 560 mL de água e mantidos a fervura durante 4 h mantendo constante o nível de água do erlenmeyer. Terminado este processo, o erlenmeyer foi mantido em repouso para deixar a lignina sedimentar totalmente. Em seguida, filtrou-se a solução em cadinho de vidro sinterizado e levados a estufa para secar (105 ± 2 °C). Resfriou-se em dessecador até obter massa constante. O teor de lignina foi calculado através da Equação 3:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{m_L}{m_A} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

% L = porcentagem do teor de lignina

$m_L$  = massa de lignina seca, em gramas

$m_A$  = massa da amostra livre de extrativos totais e seca, em gramas

#### 4.3.4. Determinação do teor de holocelulose da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

Em um erlenmeyer de 125 mL adicionou-se o equivalente a 2,0000 g de serragem seca e livre de extrativos totais. Acrescentou-se 55 mL de água + 3 mL da solução a 20% de NaClO<sub>2</sub> (clorito de sódio) + 2 mL de ácido acético (1:5) e colocou-se o erlenmeyer em banho-maria (70 a 80 °C) e tampou-se o recipiente com outro erlenmeyer invertido. A cada 45 minutos adicionou-se mais 3 mL da solução de NaClO<sub>2</sub> + 2 mL de ácido acético, este tratamento foi repetido 4 vezes (inicial e mais 4). Após o último tratamento filtrou-se através de cadinho de vidro sinterizado e lavou-se com 250 mL de água. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 105 ± 2 °C. Resfriou-se em dessecador até obter massa constante. O teor de holocelulose foi calculado através da Equação 4:

$$\% \text{ Holocelulose} = \frac{m_H}{m_A} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

% H = porcentagem do teor de holocelulose

$m_H$  = massa de holocelulose seca, em gramas

$m_A$  = massa da amostra livre de extrativos totais e seca, em gramas

#### 4.3.5. Determinação do teor de celulose da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

Em um balão de fundo chato de 250 mL adicionou-se 1,0000 g de serragem seca e livre de extrativos totais. Em paralelo, dissolveu-se 5,6 g de perborato de sódio trihidratado em 25 mL de ácido acético glacial e 25 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Essa solução foi adicionada ao balão com a amostra e levado a refluxo, em temperatura de 120 °C, por 4 horas. Em seguida, esperou-se o resfriamento, depois filtrou-se, à vácuo, lavando com 500 mL de água quente e, na sequência, com 25 mL de etanol, o resíduo de celulose em cadinho filtrante. O resíduo foi seco na estufa a  $100 \pm 5$  °C. Resfriou-se em dessecador até obter massa constante. O teor de celulose foi calculado através da Equação 5:

$$\% \text{ Celulose} = \frac{m_C}{m_A} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

% C = porcentagem do teor de celulose

$m_C$  = massa de celulose seca, em gramas

$m_A$  = massa da amostra livre de extrativos totais e seca, em gramas

Na sequência, para eliminação de possíveis grupos acilas nas cadeias dos polissacarídeos, devido à presença de ácido acético glacial no meio reacional, foi aplicado mais um procedimento. Pesou-se o resíduo absolutamente seco em estufa. Foi transferido quantitativamente para um béquer. Depois, adicionou-se 25 mL de NaOH 5,2N e colocou-se em um banho termostatizado a 25 °C por exatamente 1 h. A mistura foi agitada esporadicamente com um bastão de vidro. Após este intervalo de tempo, a amostra

foi filtrada a vácuo, através de cadinho filtrante e lavado com 500 mL de água quente. O resíduo foi seco na estufa a  $100 \pm 5$  °C. Resfriou-se em dessecador até obter massa constante. O teor de celulose foi calculado através da Equação 6:

$$\% \text{ Celulose} = \frac{m_C}{m_A} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

% C = porcentagem do teor de celulose

$m_C$  = massa de celulose seca, em gramas

$m_A$  = massa da amostra livre de extrativos totais e seca, em gramas

#### 4.3.6. Determinação do teor de hemiceluloses da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

A determinação do teor de hemiceluloses foi obtida pela diferença entre o teor de holocelulose e celulose, conforme a Equação 7:

$$\% \text{ Hemiceluloses} = \% \text{ Holocelulose} - \% \text{ Celulose} \quad \text{Equação 7}$$

#### 4.3.7. Determinação do índice de cristalinidade da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

As amostras selecionadas de fração (40/60 mesh) foram caracterizadas quanto ao seu índice de cristalinidade por difração de raios-X (DRX), seguindo o método empírico descrito por Segal et al. (1959).

As análises de raios-X foram realizadas em difratômetro marca Rigaku, utilizando a radiação Cu-K $\alpha$  e comprimento de onda de (1,542 Å), à velocidade de 2 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de 0 a 80° para o ângulo de espalhamento 2 $\theta$  (ângulo de Bragg), numa potência de 40 mA e 40 kV.

Para determinar o índice de cristalinidade da serragem *in natura* e pré-hidrolisada, foi preciso identificar os sinais devido às regiões cristalinas do “background”, atribuído às regiões amorfas das amostras. Com base nesta diferenciação foi definida uma linha de base para a determinação da intensidade dos sinais e os índices de

crystalinidade foram calculados pela relação de intensidades dos picos de máximo (ângulo  $2\theta \approx 22-23^\circ$ ) e de mínimo ( $2\theta \approx 18^\circ$ ) no difratograma de raios-X, utilizando a Equação 8:

$$I_{Cr} = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$I_{Cr}$  = índice ou grau de cristalinidade (%)

$I_{(002)}$  = intensidade do sinal em  $2\theta \approx 22-23^\circ$ , atribuída às regiões cristalinas;

$I_{(am)}$  = intensidade do sinal em  $2\theta \approx 18^\circ$ , atribuída às regiões amorfas.

As análises foram feitas no Instituto de Física de São Carlos da USP e os dados coletados foram processados no software Origin 8.0.

#### 4.4. Auto-hidrólise da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

A auto-hidrólise foi efetuada na serragem, fração 40/60 mesh, obtida das dez árvores amostradas do *E. urograndis* e do *E. grandis*. A utilização da serragem ao invés de cavacos foi efetuada para se minimizar as influências dos fatores físicos (transporte de calor e massa), pois o que se deseja é o estudo da reação química dos componentes químicos da madeira na auto-hidrólise (SARTO; SANSIGOLO, 2010).

A auto-hidrólise foi feita em minirreatores tubulares de aço, capacidade 200 mL, com tampa em uma das extremidades dotada de anel de borracha para vedação (Figura 10). A temperatura da auto-hidrólise foi alcançada pela imersão destes reatores em banho de silicone térmico pré-aquecido e sob agitação. Em cada reator (totalizando 6 reatores) foi colocado o equivalente a 10 g de serragem (base seca) e água desmineralizada. A relação água/serragem foi ajustada para 10:1 (L:kg de serragem seca).



**Figura 10** – Minirreatores utilizado no processo de auto-hidrólise da serragem (MORAIS, 2015).

Na Tabela 9 estão descritas as condições que foram utilizadas nos tratamentos de auto-hidrólise. Em cada temperatura selecionada na pesquisa e após atingir os tempos pré-determinados, os reatores foram retirados do banho de silicone térmico e esfriados em banho de água à temperatura ambiente. Depois de homogeneizar, a suspensão foi filtrada em funil de Büchner e lavada com água deionizada (1000 mL). Em seguida as amostras pré-hidrolisadas, já separadas do licor por filtração (descartado), foram secas ao ar livre e utilizadas para o cálculo de rendimento descrito no item 4.4.1. Estas amostras sólidas pré-hidrolisadas foram reservadas em sacos de polietileno para posteriores análises.

**Tabela 9** - Condições utilizadas no tratamento da auto-hidrólise da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

<b>Auto-hidrólise</b>					
Massa de serragem seca (g)	10				
Licor de cozimento	Somente água				
Licor:serragem (L:kg)	10:1				
Temperatura de reação (°C)	110	130	150	170	190
Tempo a temperatura (min)	0, 5, 15, 30, 60, 120, 150*				

\* Tempo de aquecimento utilizado para todas as temperaturas

#### 4.4.1. Rendimento da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* auto-hidrolisada

A serragem residual de cada pré-hidrólise foi caracterizada quanto ao rendimento (relação entre massa seca de madeira pré-hidrolisada e massa seca de madeira original) e determinada base serragem, conforme a Equação 9.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

#### 4.4.2. Caracterização química da serragem auto-hidrolisada de *E. urograndis* e do *E. grandis*

Foram feitos os mesmos procedimentos para determinação dos componentes químicos da serragem de madeira tidas como controle (não-hidrolisadas), descritas a seguir:

- Determinação do teor absolutamente seco (item 4.3.1);
- Determinação do teor de extrativos totais (item 4.3.2)
- Determinação do teor de lignina (item 4.3.3)
- Determinação do teor de holocelulose (item 4.3.4)
- Determinação do teor de celulose (item 4.3.5)
- Determinação do teor de hemiceluloses (item 4.3.6)
- Determinação do índice de cristalinidade (item 4.3.7)

#### 4.4.3. Condições selecionadas para a determinação do índice de cristalinidade após a auto-hidrólise

Após a auto-hidrólise, duas condições de tempo para cada temperatura utilizada neste trabalho, foram selecionadas para a determinação do índice de cristalinidade. Na Tabela 10 estão descritas as condições que foram utilizadas para determinação deste índice.

**Tabela 10** - Condições utilizadas na determinação do índice de cristalinidade da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* auto-hidrolisada

Matéria-prima	<i>E. urograndis</i> e do <i>E. grandis</i>				
Temperatura de reação (°C)	110	130	150	170	190
Tempo a temperatura (min)	30 e 150*				

\* Tempo de aquecimento utilizado para todas as temperaturas

#### 4.5. Análise dos resultados

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos propostos usando software comercial (Microsoft Excel).

Nos estudos cinéticos utilizou-se análises de regressão e correlação para estimar as retas nas fases inicial, principal e final de cada componente químico analisado, bem como a determinação da constante de velocidade através dos coeficientes angulares destas retas estimadas.

As constantes de velocidade em cada temperatura foram determinadas de acordo com Avery (1982); Laider (1987) e Silveira (1996).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise química da serragem não hidrolisada de *E. urograndis* e do *E. grandis*

Os resultados encontrados para composição química da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* utilizadas nesta pesquisa estão demonstrados na Tabela 11 e na Tabela 12, por conseguinte todos os percentuais foram determinados em relação à madeira absolutamente seca (a.s.) e as análises de lignina, holocelulose, celulose e hemiceluloses foram feitas livre de extrativos.

**Tabela 11** - Composição química da serragem tida como controle (não-hidrolisada) de *E. urograndis*

<b>Componente</b>	<b>E. urograndis</b>
Extrativos totais	1,81
Lignina insolúvel	23,24
Holocelulose	86,25
Celulose	42,83
Hemiceluloses	43,42

base madeira seca (%)

**Tabela 12** - Composição química da serragem tida como controle (não-hidrolisada) de *E. grandis*

Componente	<i>E. grandis</i>
Extrativos	2,91
Lignina insolúvel	21,94
Holocelulose	80,83
Celulose	40,85
Hemiceluloses	39,98

base madeira seca (%)

O teor de extrativos totais encontrado nesta pesquisa foi de 1,81% para *E. urograndis* e 2,91% para *E. grandis* (Tabelas 11 e 12). A literatura apresenta uma considerável versatilidade nos teores de extrativos: Segundo D’Almeida (1988), o teor de extrativos para as folhosas fica na faixa de 2 a 4%, Almeida e Gomide (1999), encontraram 3,1% (*E. urograndis*), Longue Júnior e Colodette (2011), 1,5% (*E. urograndis*), Foelkel (2013), na faixa de 2 - 3,5 (*E. urograndis*), Gomide e Fantuzzi Neto (2000), 1,9% (*E. grandis*), Sarto e Sansigolo (2010), 2,68% (*E. grandis*), Poletto et al. (2012), 4,1% (*E. grandis*), Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), 2,11% (*E. urograndis*) e Gomide et al. (2005), na faixa de 1,76 - 4,13% depois de terem estudado a composição química para 10 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus* das principais empresas brasileiras produtoras de celulose kraft branqueada. Pode-se observar que o trabalho está de acordo com a literatura, isto é, a quantidade do teor de extrativos totais deste trabalho apresenta valores bem próximos dos outros autores.

O teor de lignina insolúvel deste trabalho foi de 23,24% para *E. urograndis* e 21,94% para *E. grandis* (Tabelas 11 e 12). Em relação ao teor de lignina insolúvel na literatura temos: Almeida e Gomide (1999), encontraram 25,1% (*E. urograndis*), Longue Júnior e Colodette (2011), 27,8% (*E. urograndis*), Foelkel (2013), na faixa de 23 - 28 (*E. urograndis*), Gomide e Fantuzzi Neto (2000), 23,5% (*E. grandis*), Sarto e Sansigolo (2010), 24,17% (*E. grandis*), Poletto et al. (2012), 32,1% (*E. grandis*), Barbosa et al. (2008), 27,8% (*E. urograndis*) e 20,6% (*E. grandis*), Santos et al. (2012), 24,56% (*E. urograndis*), Santos e Caraschi (2009), 26,29% (*E. urograndis*) e Gomide et al. (2005), na faixa de 22,4 - 28,6% (para 10 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus* de florestas brasileiras). De acordo com o que se pode observar, em relação ao teor de lignina

insolúvel, os resultados tanto para *E. urograndis* como para *E. grandis* desta pesquisa, geralmente apresentaram valores menores, porém bem próximos aos da literatura, demonstrando que os resultados encontram-se de acordo.

Em relação ao teor de holocelulose o valor encontrado foi de 86,25% para *E. urograndis* e 80,83% para *E. grandis* (Tabelas 11 e 12). Na literatura temos Foelkel (2013), na faixa de 69 - 72 (*E. urograndis*), Sarto e Sansigolo (2010), 73,15% (*E. grandis*), Poletto et al. (2012), 62,7% (*E. grandis*), Santos et al. (2012), 76,32% (*E. urograndis*), Santos e Caraschi (2009), 74,71 (*E. urograndis*) e Gomide et al. (2005), na faixa de 64,5 - 70,2% (para 10 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus* de florestas brasileiras). De acordo com os outros autores, os valores encontrados nesta pesquisa no que diz respeito ao teor de holocelulose, tanto para *E. urograndis* como para *E. grandis*, apresentaram resultados um pouco acima.

Os valores de composição química da serragem usada nesta pesquisa se revelam de acordo com a literatura para o teor de celulose, a porcentagem de 42,83% para *E. urograndis* e 40,85% para *E. grandis* (Tabelas 11 e 12), se mostra próximo a faixa citada por Almeida e Gomide (1999), que encontraram 55,5% (*E. urograndis*), Longue Júnior e Colodette (2011), 49,38% (*E. urograndis*), Foelkel (2013), na faixa de 45 - 50 (*E. urograndis*), Santos et al. (2012) e Santos e Caraschi (2009), 51,95 e 50,85% (*E. urograndis*) e Gomide et al. (2005), na faixa de 44,1 - 49,7% (para 10 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus* de florestas brasileiras).

Com relação ao teor de hemiceluloses da amostra estudada é de 43,42% para *E. urograndis* e 39,38% para *E. grandis* (Tabelas 11 e 12), valor acima ao encontrado por Almeida e Gomide (1999), que encontraram 18,6% (*E. urograndis*), Longue Júnior e Colodette (2011), 21,4% (*E. urograndis*), Foelkel (2013), na faixa de 18 - 24 (*E. urograndis*), Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), 24,37 e 23,85% e Gomide et al. (2005), na faixa de 18,6 - 23,2% (para 10 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus* de florestas brasileiras).

## **5.2. Rendimento, análise química e índice de cristalinidade da serragem pré-hidrolisada de *E. urograndis* e do *E. grandis***

Os resultados encontrados para composição química da serragem auto-hidrolisada de *E. urograndis* e do *E. grandis* utilizadas nesta pesquisa foram

determinados em relação à madeira absolutamente seca (a.s.) e as análises de lignina, holocelulose, celulose e hemiceluloses foram feitas livre de extrativos.

### 5.2.1. Rendimento bruto

As Tabelas 13 e 14 mostram os resultados dos rendimentos da pré-hidrólise para as condições estabelecidas nesta pesquisa. A Figura 11 (R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub>; R<sub>3</sub>; R<sub>4</sub>; R<sub>5</sub>; R<sub>6</sub>; R<sub>7</sub>; R<sub>8</sub>; R<sub>9</sub>; e R<sub>10</sub>) apresenta os gráficos da velocidade de reação em função da temperatura e do tempo de pré-hidrólise.

Como podemos observar nas Tabelas 13 e 14, o rendimento da pré-hidrólise a 110, 130 e 150 °C deram próximos de 100%, tanto para a serragem de *E. urograndis* como para *E. grandis*. Porém, para 170 °C e 120 min temos um rendimento de 79,39% para *E. urograndis* e 81,29% para *E. grandis*, um rendimento próximo a esse resultado é a 190 °C e 60 min onde temos 79,51% para *E. urograndis* e 78,80% para *E. grandis* (Tabelas 13 e 14).

Através das constantes de velocidade da Figura 11 (R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub>; R<sub>3</sub>; R<sub>4</sub>; R<sub>5</sub>; R<sub>6</sub>; R<sub>7</sub>; R<sub>8</sub>; R<sub>9</sub>; e R<sub>10</sub>), podemos observar que na fase principal à medida que a temperatura aumentou menor foi o rendimento. Sendo que a 190 °C de 5 a 60 min para *E. urograndis* e para *E. grandis* o rendimento diminuiu de forma gradativa.

Os valores de rendimento após a auto-hidrólise encontrados na literatura para madeira de *E. urograndis* são de 96,6% para 152 °C e 30 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 98,83% para 150 °C e 30 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008), 93,1% para 152 °C e 60 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 97,37% para 150 °C e 60 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008). Valores estes bem próximos ao deste trabalho que foi de 98,04 e 98,23% para 150 °C e 30 min para serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*, respectivamente. E também 96,51 e 98,66% para 150 °C e 60 min (Tabelas 13 e 14).

E, ainda na literatura para pré-hidrólise da madeira de *E. urograndis* temos como rendimento 94,7% para 170 °C e 5 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 88,9% para 170 °C e 15 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 83,5% para 170 °C e 30 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 88,48% para 170 °C e 30 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008), 84,63% para 170 °C e 60 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008) e 86,85% a 170 °C e 30 min (SANTOS et al., 2012). Estes resultados

deram próximos a esta pesquisa que foram de 95,72; 98,93; 98,96 e 90,33% de rendimento após a auto-hidrólise para 5, 15, 30 e 60 min respectivamente na amostra de *E. urograndis*. E para *E. grandis* foi de 97,36% a 170 °C e 30 min.

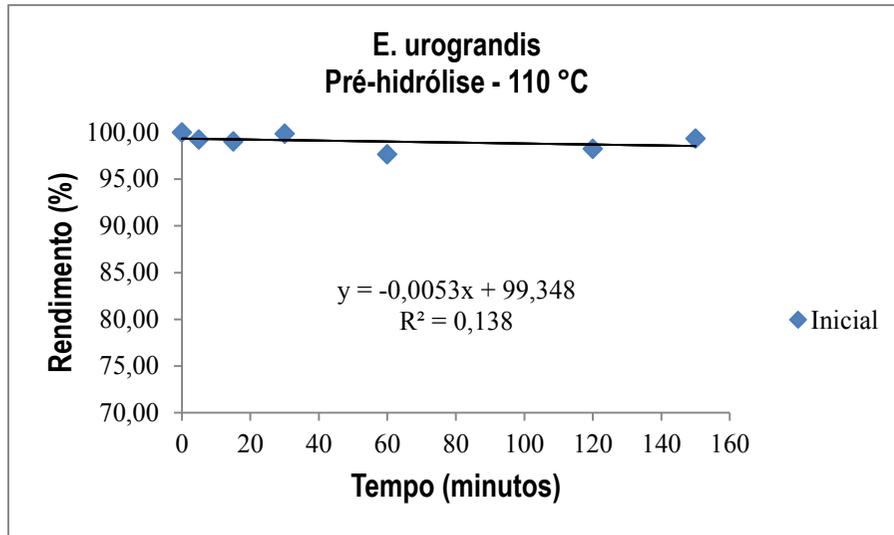
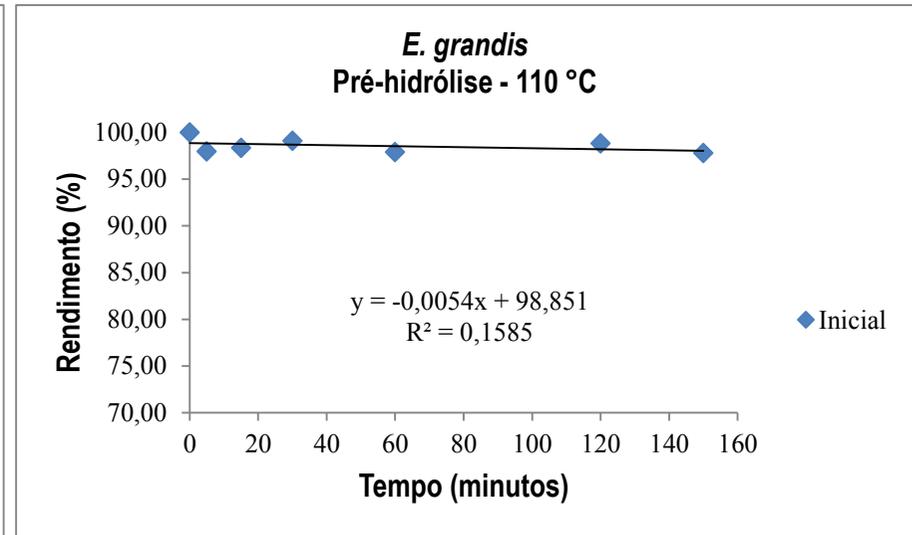
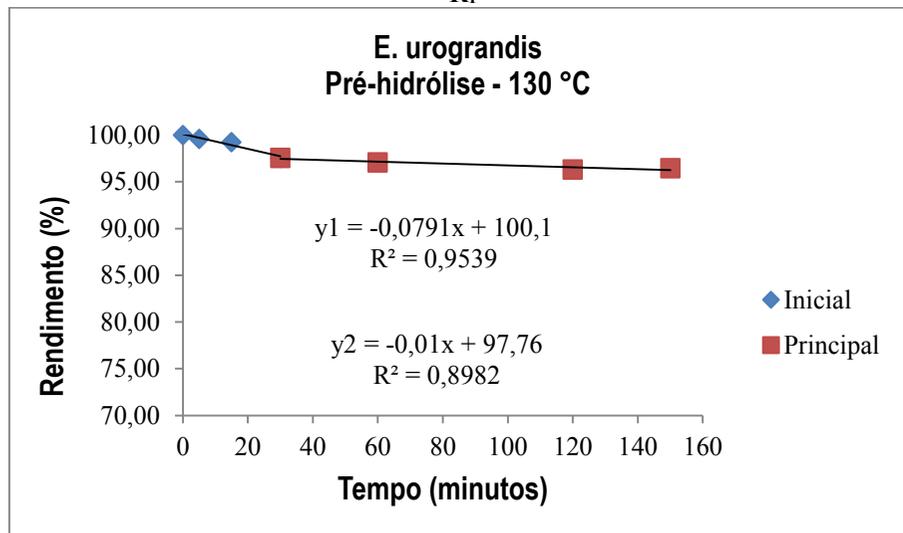
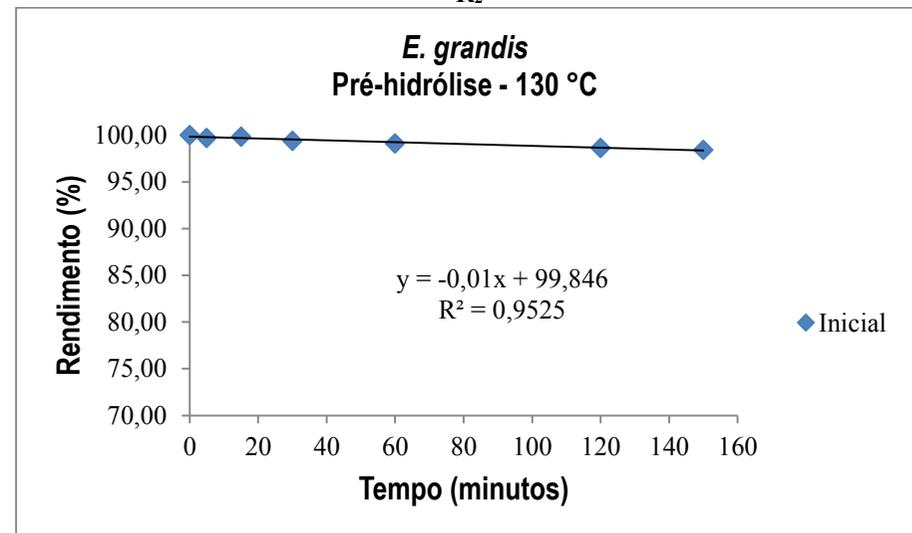
A temperatura e o tempo de pré-hidrólise são significantes nos resultados de rendimento (LIMA; ASSUMPCÃO, 1982). O decaimento no rendimento que pode ser observado na Figura 7 (R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub>; R<sub>3</sub>; R<sub>4</sub>; R<sub>5</sub>; R<sub>6</sub>; R<sub>7</sub>; R<sub>8</sub>; R<sub>9</sub>; e R<sub>10</sub>) segundo Lima e Assumpção (1982) se explica pelo fato de que quanto mais energéticas forem as condições de pré-hidrólise maior será a solubilização ocorrida com a madeira. Os autores relatam ainda que este fato esclarece o baixo rendimento do processo kraft com pré-hidrólise (30 a 40%) quando comparado ao processo kraft normal (45 a 50%) para produção de celulose para papel.

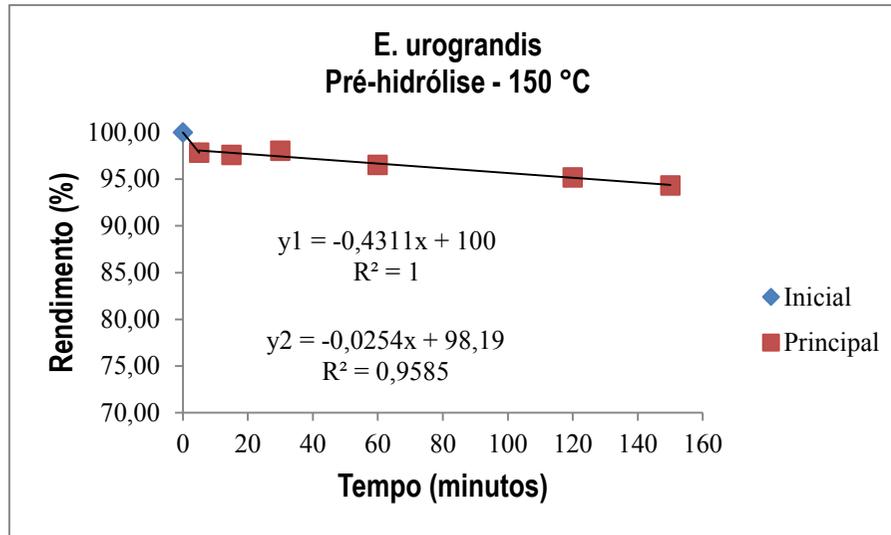
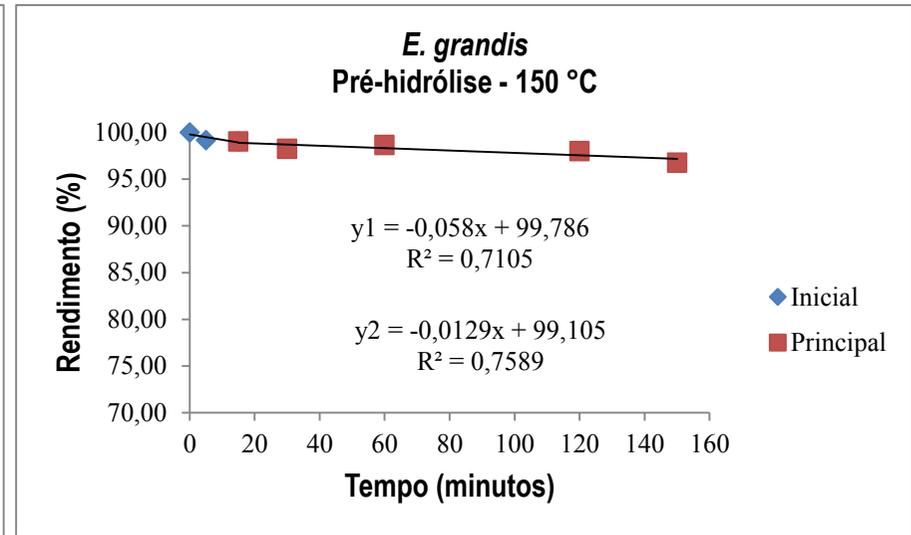
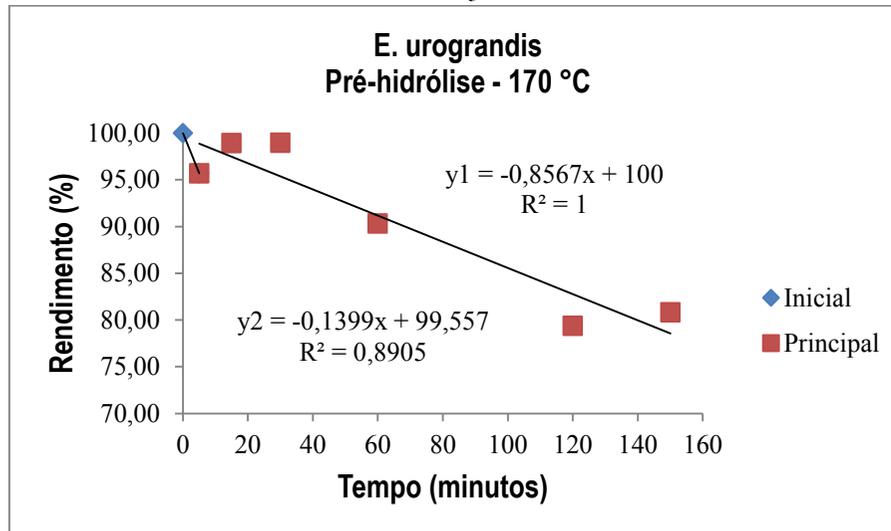
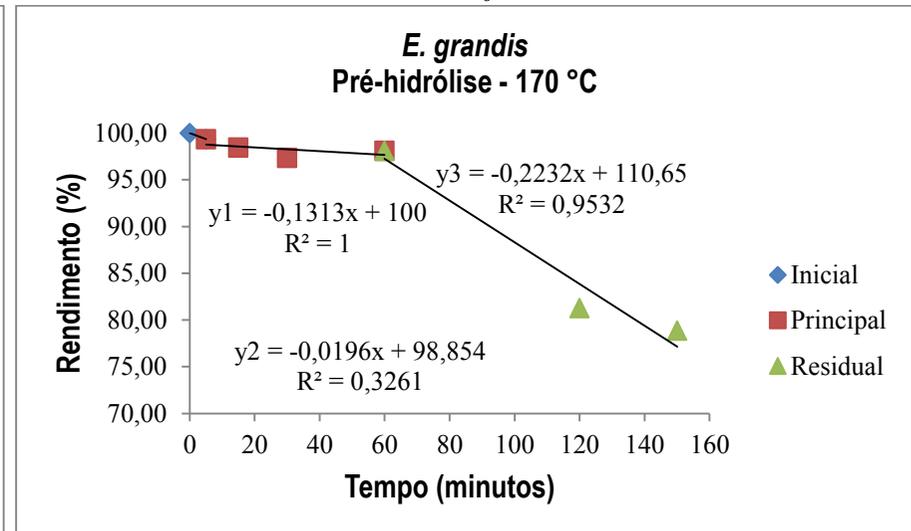
**Tabela 13** - Rendimento da pré-hidrólise da serragem de *E. urograndis*

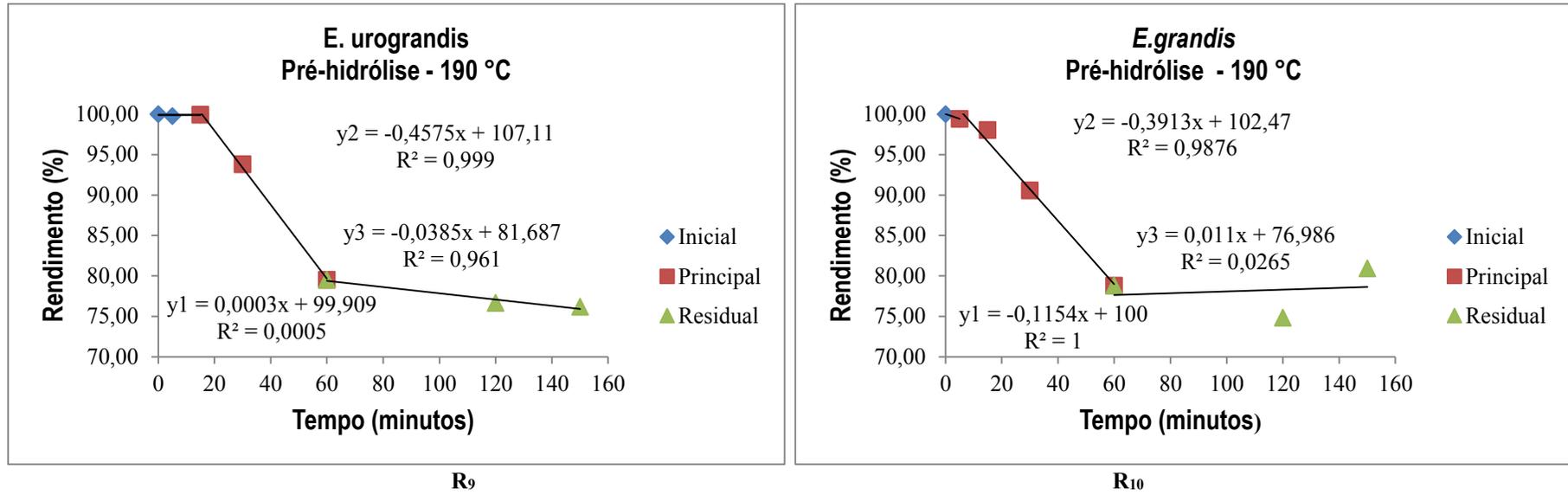
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
110	5	99,25
	15	99,02
	30	99,87
	60	97,67
	120	98,26
	150	99,35
130	5	99,61
	15	99,25
	30	97,57
	60	97,10
	120	96,34
	150	96,45
150	5	97,84
	15	97,60
	30	98,04
	60	96,51
	120	95,16
	150	94,33
170	5	95,72
	15	98,93
	30	98,96
	60	90,33
	120	79,39
	150	80,84
190	5	99,77
	15	99,96
	30	93,81
	60	79,51
	120	76,67
	150	76,19

**Tabela 14** - Rendimento da pré-hidrólise da serragem de *E. grandis*

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
110	5	97,96
	15	98,33
	30	99,11
	60	97,89
	120	98,82
	150	97,78
130	5	99,69
	15	99,86
	30	99,39
	60	99,13
	120	98,64
	150	98,42
150	5	99,18
	15	99,02
	30	98,23
	60	98,66
	120	98,00
	150	96,76
170	5	99,34
	15	98,45
	30	97,36
	60	98,11
	120	81,29
	150	78,88
190	5	99,42
	15	98,04
	30	90,59
	60	78,80
	120	74,84
	150	80,95

R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>

R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>



**Figura 11** - Rendimento bruto da auto-hidrólise da serragem de *E.urograndis* e do *E. grandis* (R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub>; R<sub>3</sub>; R<sub>4</sub>; R<sub>5</sub>; R<sub>6</sub>; R<sub>7</sub>; R<sub>8</sub>; R<sub>9</sub>; e R<sub>10</sub>)

### 5.2.2. Extrativos e Lignina

Em relação ao teor de extrativos totais nas temperaturas mais brandas desta pesquisa, a 110 °C e aos 5 min de pré-hidrólise pode-se observar que houve um acréscimo no teor de extrativos em relação à amostra *in natura*, passou de 1,81 para 4,05% na serragem de *E. urograndis*; de 2,91 para 3,12% na serragem de *E. grandis*. E a 130 °C de 1,81 para 3,40% na serragem de *E. urograndis*; de 2,91 para 3,10 na serragem de *E. grandis*, também aos 5 minutos de auto-hidrólise. Porém, levando em consideração às temperaturas de 150, 170 e 190 °C também aos 5 minutos de auto-hidrólise os resultados em relação ao teor de extrativos diminuí tanto para a serragem de *E. urograndis* como do *E. grandis* com exceção da amostra de *E. urograndis* à 150 °C (Tabela 15; Tabela 16 e Figura 12: E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub>, E<sub>8</sub>, E<sub>9</sub> e E<sub>10</sub>).

Aos 150 °C observa-se um comportamento bem semelhante entre as amostras de *E. urograndis* e do *E. grandis*. Em relação à amostra *in natura* às vezes o teor de extrativos diminui e às vezes aumenta (Tabela 15 e Tabela 16).

Na sequência, o tratamento de auto-hidrólise nas temperaturas mais drásticas deste trabalho (170 e 190 °C), tanto na serragem de *E. urograndis* como do *E. grandis*, obteve-se resultados acima de 5,0% do teor de extrativos para as duas amostras de serragem. O maior valor do teor de extrativos foi 7,7 % a 190 °C e 150 min para *E. urograndis* e 7,07% a 190 °C e 120 min para *E. grandis* (Tabela 15 e Tabela 16).

Através das constantes de velocidade da Figura 12 (E<sub>1</sub>; E<sub>2</sub>; E<sub>3</sub>; E<sub>4</sub>; E<sub>5</sub>; E<sub>6</sub>; E<sub>7</sub>; E<sub>8</sub>; E<sub>9</sub>; e E<sub>10</sub>), podemos observar que na fase principal principalmente nas temperaturas mais drásticas, à medida que a temperatura aumentou maior foi o teor de extrativos para a serragem de *E. urograndis* e para a serragem de *E. grandis*.

Com relação ao teor de lignina pode-se observar que após a auto-hidrólise na temperatura mais branda desta pesquisa (110 °C), o teor de lignina aumentou e diminuiu em relação à amostra *in natura* da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*. À 130 °C para a serragem de *E. urograndis* podemos observar que os resultados do teor de lignina em relação a amostra *in natura* são menores e ainda para a serragem de *E. urograndis* a 150 °C pode-se notar que o teor de lignina em relação a amostra *in natura* são maiores. Já nas temperaturas mais drásticas desta pesquisa (170 e 190 °C) a maioria dos resultados do teor de lignina deram menores do que a amostra *in natura* na faixa de 17,23 – 23,24 para a serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* (Tabela 15 e Tabela 16).

Através das constantes de velocidade da Figura 12 (L<sub>1</sub>; L<sub>2</sub>; L<sub>3</sub>; L<sub>4</sub>; L<sub>5</sub>; L<sub>6</sub>; L<sub>7</sub>; L<sub>8</sub>; L<sub>9</sub>; e L<sub>10</sub>), podemos observar que na fase inicial principalmente nas temperaturas mais drásticas (170 e 190 °C), à medida que a temperatura aumentou menor foi o teor de lignina para a serragem de *E. urograndis* e para a serragem de *E. grandis*.

Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), relata o valor de 9,06% de extrativos totais na pré-hidrólise a 170 °C e 30 min para *E. urograndis*, 1,4% para *E. saligna* a 150 °C e 30 min (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982), 3,6% para *E. saligna* a 150 °C e 60 min (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982), 8,4% para *E. saligna* a 170 °C e 30 min (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982), 9,0% para *E. saligna* a 170 °C e 60 min (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982). Em relação à temperatura de 170 °C e 30 min os valores encontrados nesta pesquisa foram aproximadamente 5,10% abaixo do valor relatado por Santos e Caraschi (2009). Já no que diz respeito, a temperatura de 150 °C aos 30 e 60 min, os valores deram bem próximos ao desta pesquisa, que foi de 1,75 e 2,25% de extrativos totais para *E. grandis*, respectivamente (Tabela 15 e Tabela 16).

Longue Júnior e Colodette (2011), descreve para *E. urograndis* o valor de 24,5% de lignina insolúvel na pré-hidrólise a 170 °C e 5 min, 25,4% a 170 °C e 15 min e 26,8% a 170 °C e 30 min. Ainda na literatura temos 22,33% para *E. urograndis* a 170 °C e 30 min (SANTOS et al., 2012), 21,90% para *E. urograndis* a 170 °C e 30 min (SANTOS; CARASCHI, 2009), 23,1% para *E. globulus* a 160 °C e 30 min (GARROTE et al., 2007), 29,4% para *E. globulus* a 160 °C e 60 min (GARROTE et al., 2007), 23,8% para *E. globulus* a 180 ou 200°C (CASTRO et al., 2013), 23,1% para *E. globulus* a 150 °C e 29 min (GÜTSCH; NOUSIAINEN; SIXTA, 2012), 23,0% para *E. globulus* a 170 °C e 60 min (GÜTSCH; NOUSIAINEN; SIXTA, 2012), 30,8% para *E. globulus* a 190 °C (ROMANÍ et al., 2011). Pode-se observar que o trabalho está de acordo com a literatura, isto é, a quantidade do teor de lignina insolúvel após um tratamento de auto-hidrólise deste trabalho apresenta valores bem próximos ao da literatura (Tabela 15 e 16).

Segundo Lima e Assumpção (1982), com a diminuição do teor de lignina klason da madeira pré-hidrolisada há um concomitante aumento do teor de extrativos. Uma possível explicação é que frações degradadas da lignina, não detectadas pela análise da lignina klason, são solúveis em solventes orgânicos. E, analisando os dados desta pesquisa, isto acontece com mais evidência nas temperaturas de 170 e 190 °C (Tabelas 15 e 16; Figuras 12 e 13).

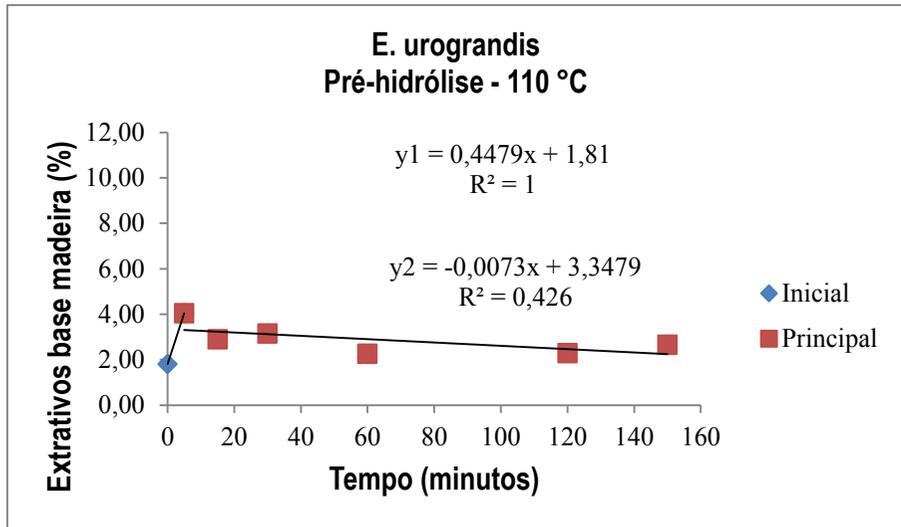
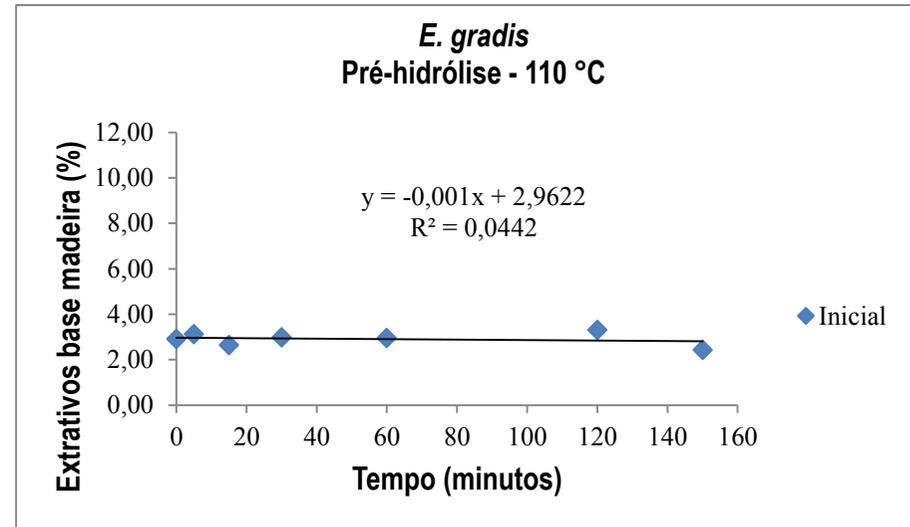
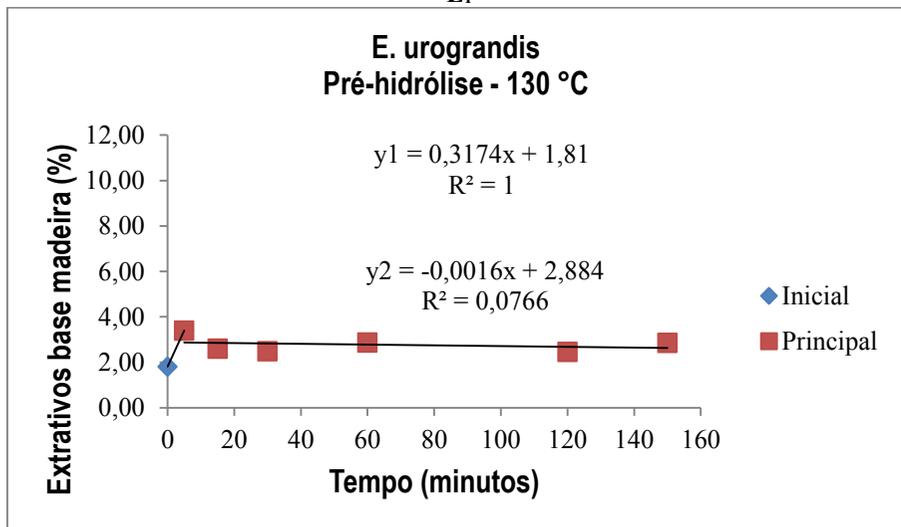
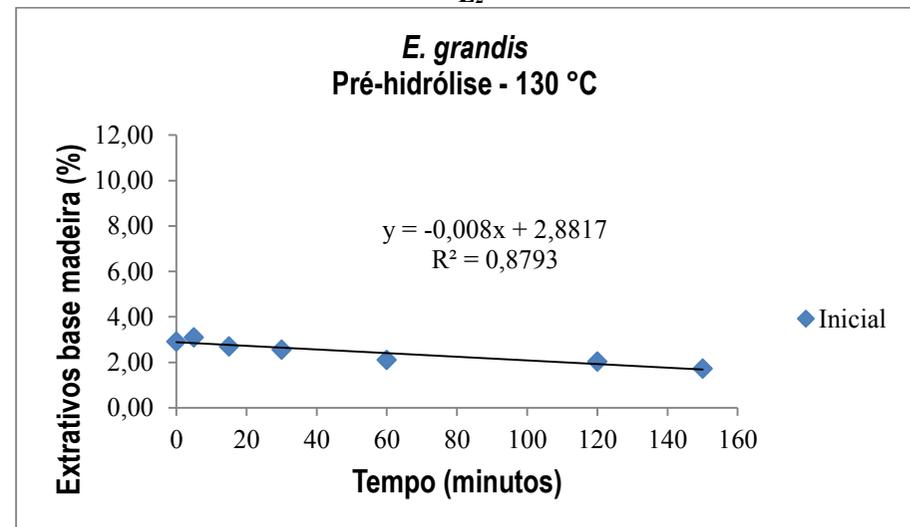
Santos et al. (2012), também explicam que o alto teor de extrativos no material pré-hidrolisado se dá ao fato de parte da lignina ter sido degradada e solubilizada no solvente orgânico.

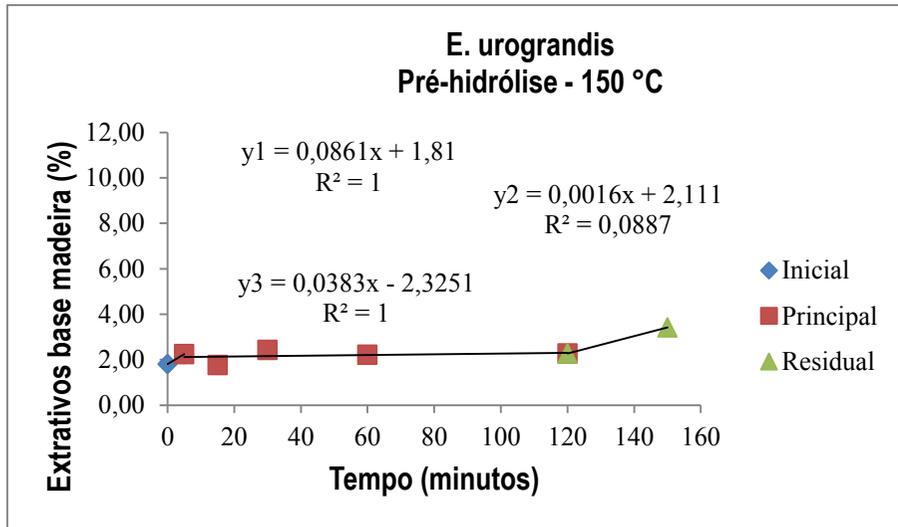
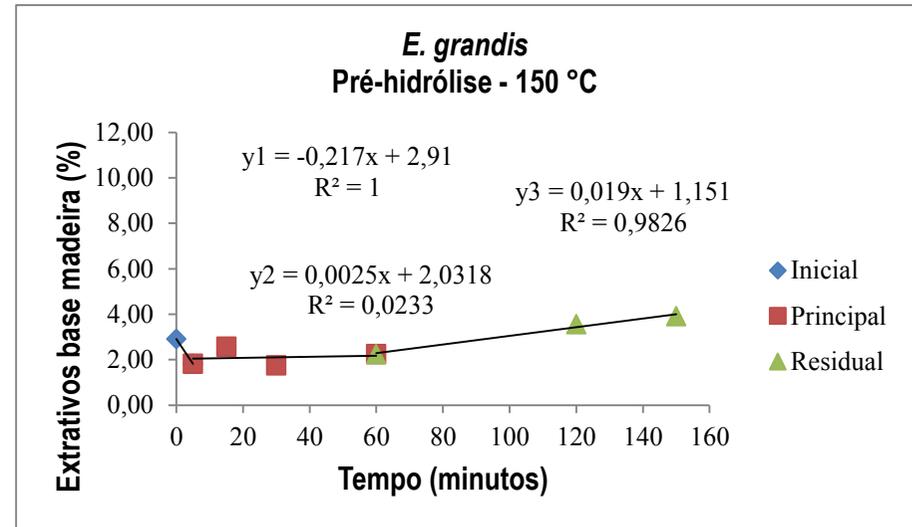
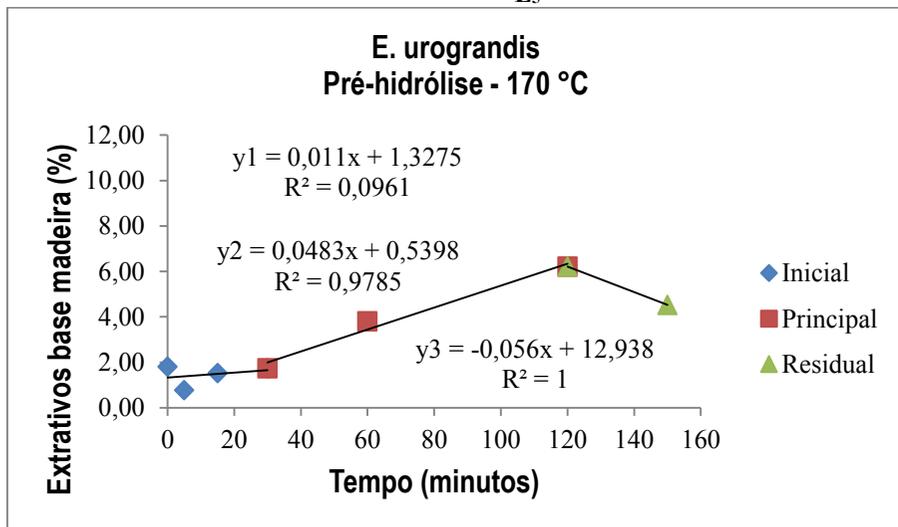
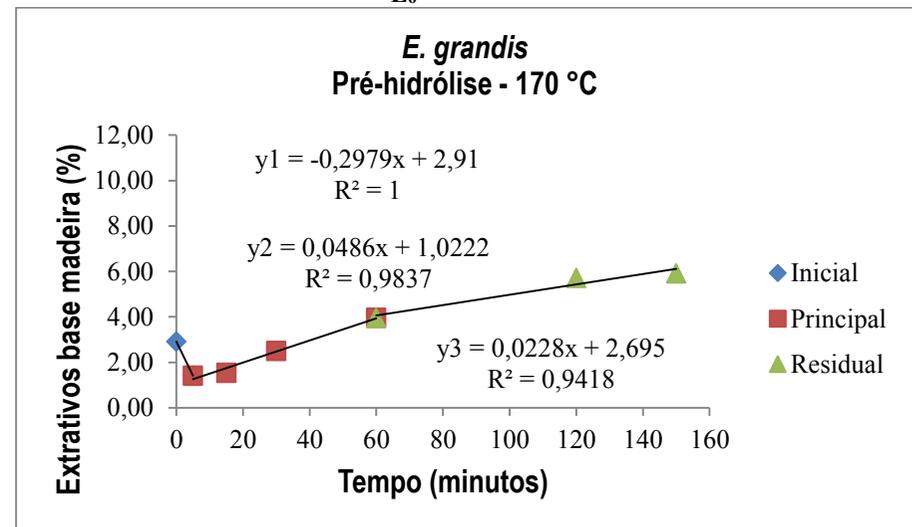
**Tabela 15** - Teor de extrativos totais e da lignina após a auto-hidrólise da serragem de *E. urograndis*

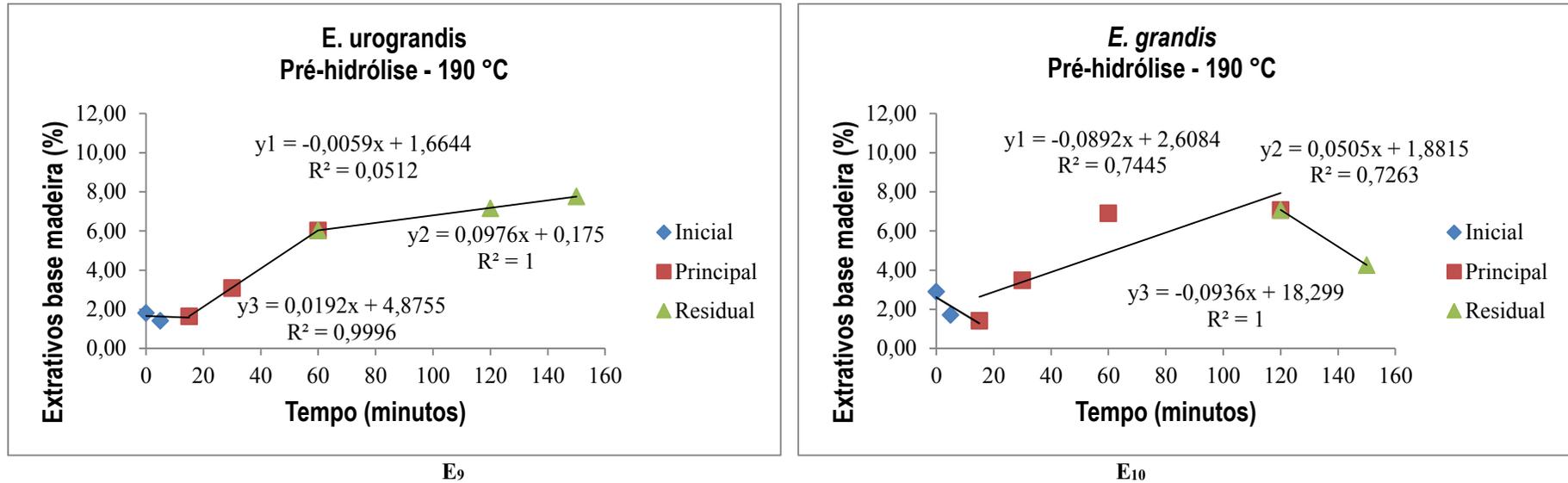
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Extativos (%)	Lignina (%)
110	0	1,81	23,24
	5	4,05	22,22
	15	2,90	22,63
	30	3,15	23,59
	60	2,26	22,64
	120	2,29	22,72
	150	2,65	23,89
130	0	1,81	23,24
	5	3,40	21,81
	15	2,60	22,66
	30	2,49	22,60
	60	2,87	22,24
	120	2,46	21,10
	150	2,86	22,17
150	0	1,81	23,24
	15	2,24	25,19
	15	1,77	24,21
	30	2,43	24,88
	60	2,21	25,13
	120	2,27	24,00
	150	3,42	23,50
170	0	1,81	23,24
	5	0,78	21,80
	15	1,52	21,16
	30	1,74	21,94
	60	3,81	20,13
	120	6,22	18,56
	150	4,54	19,64
190	0	1,81	23,24
	5	1,42	22,27
	15	1,65	23,22
	30	3,09	20,99
	60	6,04	18,79
	120	7,16	17,52
	150	7,77	17,53

**Tabela 16** - Teor de extrativos totais e da lignina após a auto-hidrólise da serragem de *E. grandis*

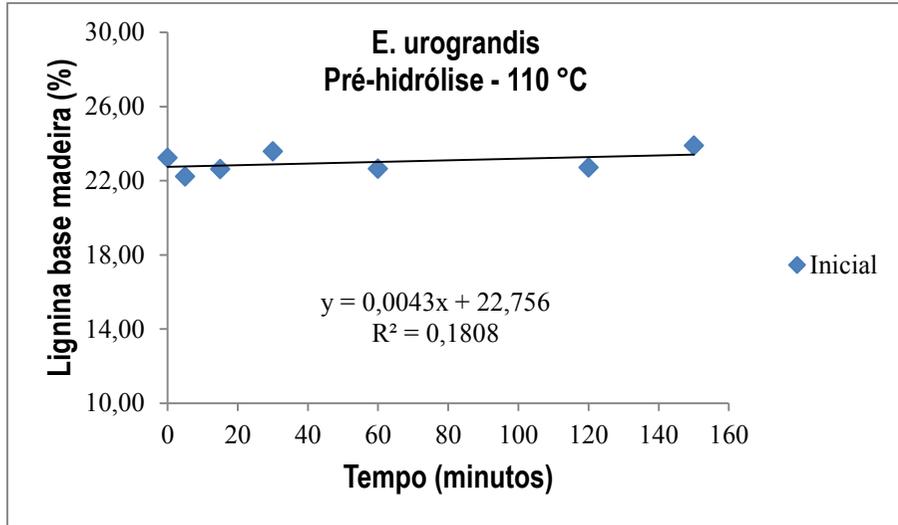
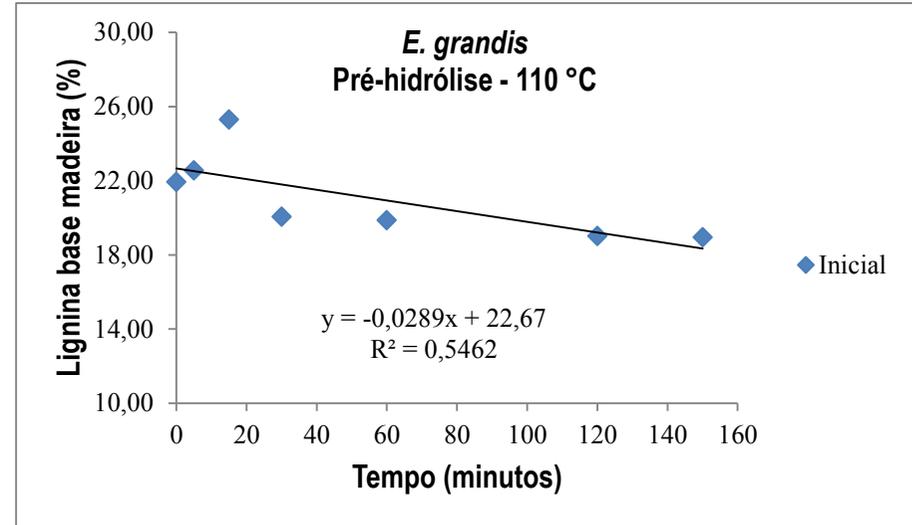
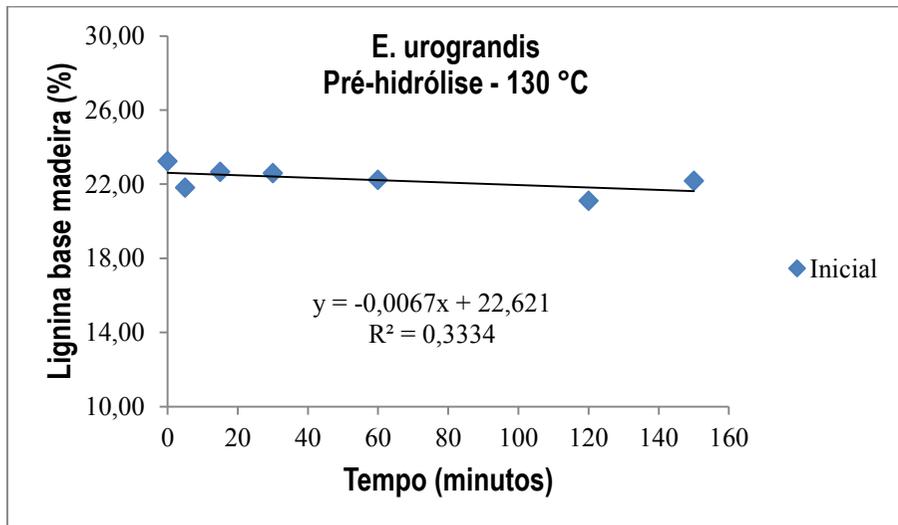
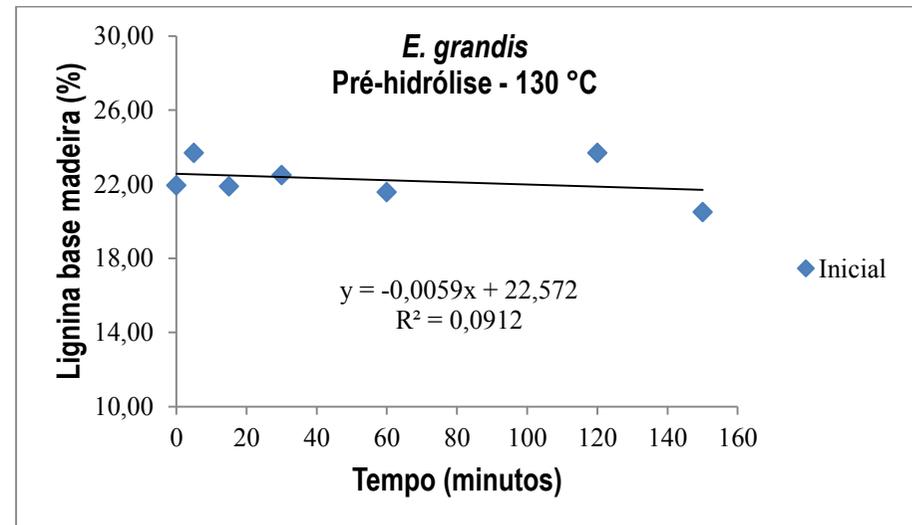
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Extrativos (%)	Lignina (%)
110	0	2,91	21,94
	5	3,12	22,56
	15	2,65	25,31
	30	2,98	20,06
	60	2,95	19,87
	120	3,30	19,02
	150	2,43	18,95
130	0	2,91	21,94
	5	3,10	23,70
	15	2,70	21,88
	30	2,56	22,49
	60	2,10	21,58
	120	2,04	23,68
	150	1,72	20,49
150	0	2,91	21,94
	5	1,82	23,31
	15	2,57	21,80
	30	1,75	22,64
	60	2,25	21,64
	120	3,57	22,87
	150	3,92	21,62
170	0	2,91	21,94
	5	1,42	19,53
	15	1,55	22,64
	30	2,50	20,78
	60	3,96	21,66
	120	5,72	19,40
	150	5,92	18,41
190	0	2,91	21,94
	5	1,71	20,12
	15	1,42	22,44
	30	3,49	19,34
	60	6,90	18,33
	120	7,07	17,23
	150	4,27	19,44

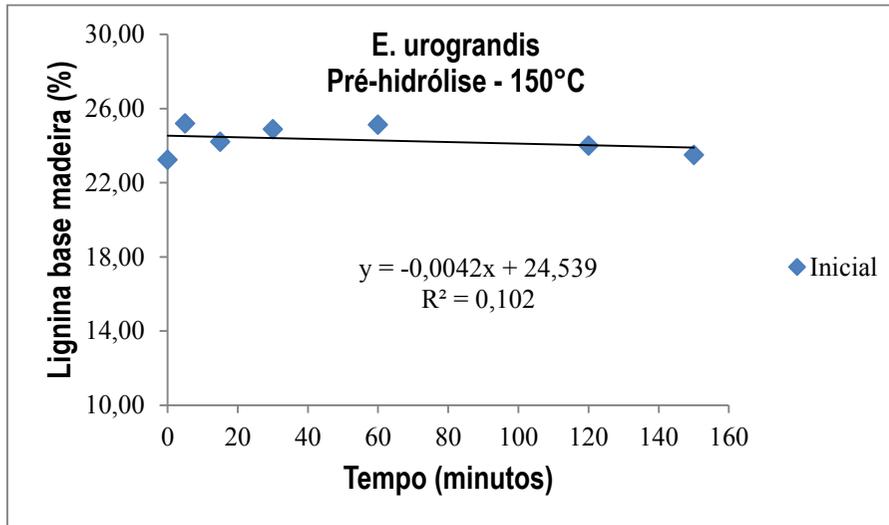
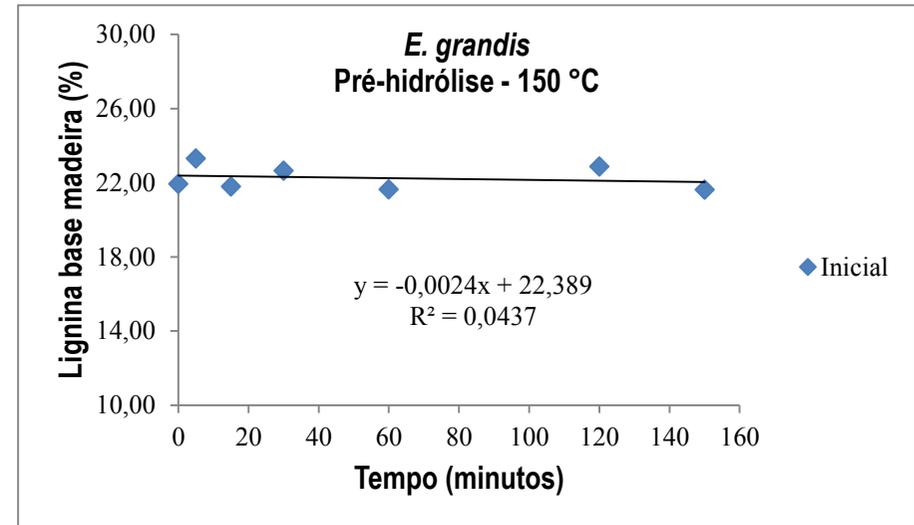
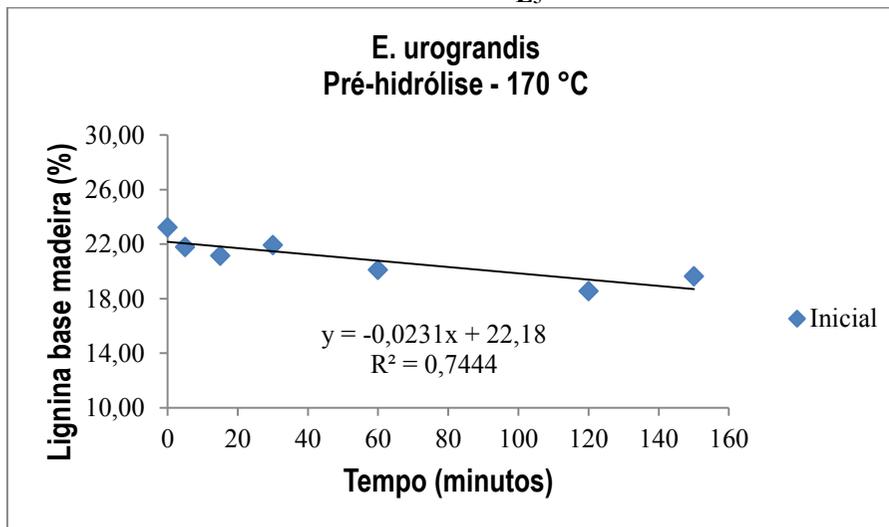
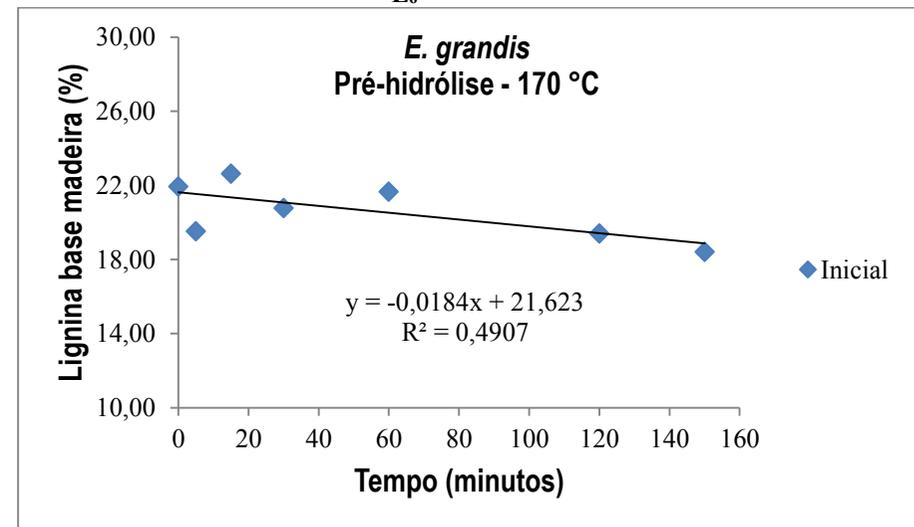
E<sub>1</sub>E<sub>2</sub>E<sub>3</sub>E<sub>4</sub>

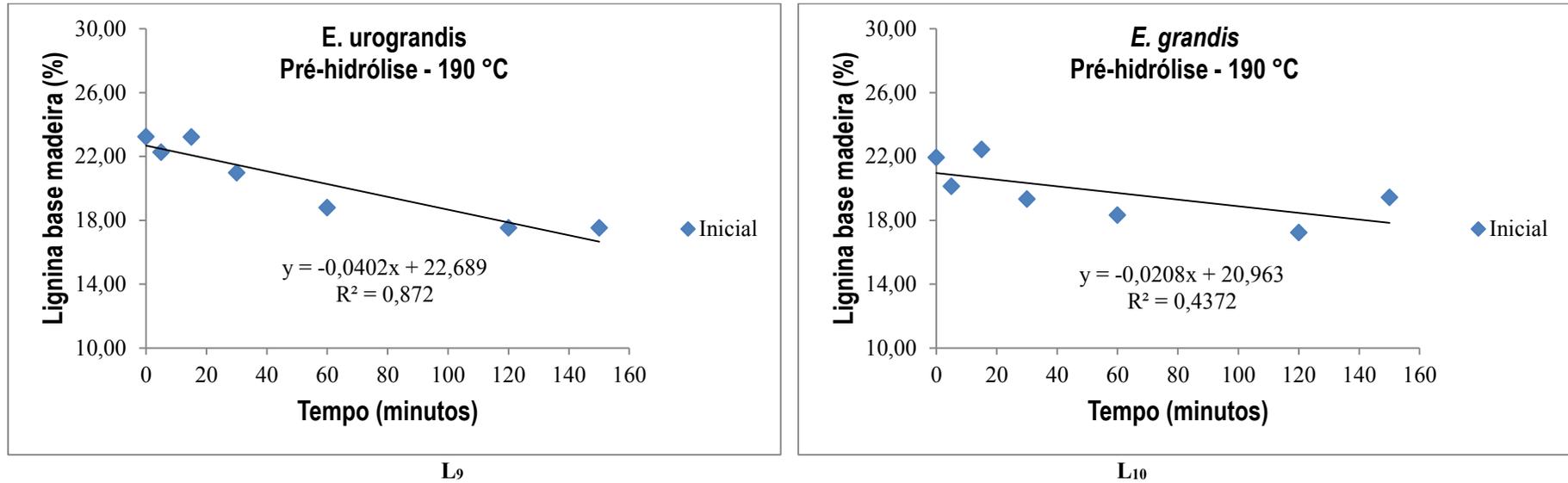
E<sub>5</sub>E<sub>6</sub>E<sub>7</sub>E<sub>8</sub>



**Figura 12** - Teor de extrativos totais após a auto-hidrólise da serragem de *E.urograndis* e do *E. grandis* (E<sub>1</sub>; E<sub>2</sub>; E<sub>3</sub>; E<sub>4</sub>; E<sub>5</sub>; E<sub>6</sub>; E<sub>7</sub>; E<sub>8</sub>; E<sub>9</sub>; e E<sub>10</sub>)

L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>L<sub>3</sub>L<sub>4</sub>

L<sub>5</sub>L<sub>6</sub>L<sub>7</sub>L<sub>8</sub>



**Figura 13** - Teor de lignina após a auto-hidrólise da serragem de *E.urograndis* e do *E. grandis* (L<sub>1</sub>; L<sub>2</sub>; L<sub>3</sub>; L<sub>4</sub>; L<sub>5</sub>; L<sub>6</sub>; L<sub>7</sub>; L<sub>8</sub>; L<sub>9</sub>; e L<sub>10</sub>)

### 5.2.3. Holocelulose, celulose e hemiceluloses

A temperatura de 110 °C obteve-se redução no teor de holocelulose após o tratamento de auto-hidrólise na faixa de 6,07 – 9,80% para a serragem de *E. urograndis* e de 1,06 – 3,30 para a serragem de *E. grandis*, este decaimento foi em relação a amostra *in natura*. No entanto, a 130 °C verifica-se redução de 6,56 – 10,27% para *E. urograndis* e 1,75 – 4,02% para *E. grandis*. Já na temperatura de 150 °C notou-se um decaimento na faixa de 6,66 – 18,09% para *E. urograndis* e de 1,06 – 12,25% para *E. grandis* (Tabela 17 e Tabela 18).

Entretanto, nas temperaturas mais drásticas deste trabalho (170 e 190 °C), através das constantes de velocidade da Figura 14, notou-se que na fase principal, à medida que a temperatura aumentou menor foi o teor de holocelulose para a serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*. O menor valor para a variável holocelulose foi de 50,47% a 190 °C e 150 min para a serragem de *E. urograndis* e de 48,95% à 190 °C e 120 min para *E. grandis* (Tabela 17 e Tabela 18).

Na pesquisa de Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), o qual utilizaram cavacos de madeira de *E. urograndis*, à 170 °C e 30 min, obtiveram como resultados para o teor de holocelulose 72,48 e 65,91% para madeira pré-hidrolisada, Foelkel; Zvinakevicius e Andrade (1979), encontraram 65,2% de teor de holocelulose base madeira pré-hidrolisada (170 °C e 120 min) da madeira de *E. saligna*.

Comparando o resultado desta pesquisa com a literatura nota-se que os resultados deram próximos. À 170 °C e 30 min o resultado foi de 73,07 e 73,34% para *E. urograndis* e para *E. grandis*, respectivamente. No entanto à 170 °C e 120 min foi de 52,16% para *E. urograndis* e 52,32% para *E. grandis* (Tabela 17 e Tabela 18). A holocelulose é a junção da celulose + hemiceluloses.

No que diz respeito ao teor de celulose o comportamento foi similar em todas as temperaturas, o teor de celulose diminuiu e aumentou após a auto-hidrólise. À 110 °C nos primeiros trinta minutos o teor de celulose diminuiu na faixa de 1,21 – 3,3% e aumentou em torno de 0,22 – 0,74% de 60 – 150 min em relação a amostra *in natura* para *E. urograndis*. Ainda aos 110 °C só que para *E. grandis* nos primeiros 15 minutos o teor de celulose aumentou aproximadamente 1,56% e de 30 – 150 min aumentou de 0,24 – 1,6% (Tabela 17 e Tabela 18).

A 130 °C o teor de celulose aumentou e diminuiu na serragem de *E. urograndis* em torno de 1 e 0,79%, respectivamente e a serragem de *E. grandis* só aumentou na faixa de 0,23 – 2,03%. No entanto à 150 °C para serragem de *E. urograndis* o teor de celulose só diminuiu no intervalo de 0,1 – 0,69% e para serragem de *E. grandis* aumentou (~ 2,12%) e diminuiu (~ 2,31%). À 170 °C para a serragem de *E. urograndis* com exceção dos 15 minutos todos os outros intervalos de tempo só decaiu em relação ao teor de celulose na faixa de 0,6 – 7,05%. E para a serragem de *E. grandis* aumentou ~ 2,15% e diminuiu ~ 1,73% (Tabela 17 e Tabela 18).

Entretanto, a 190 °C para serragem de *E. urograndis* o teor de celulose aumentou (~ 1,27%) e diminuiu na faixa de 0,09 – 5,33% e do *E. grandis* aumentou (~ 2,18%) e diminuiu (~ 3,2%). Através das constantes de velocidade da Figura 15, na fase inicial, das temperaturas mais drásticas desta pesquisa (170 e 190 °C) obteve-se os tratamentos com os menores valores do teor de celulose. O decaimento foi na faixa de 3,2 – 7,05% na serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*, com exceção da temperatura de 170 °C do *E. grandis* (Tabela 17 e Tabela 18).

Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), encontraram 66,96 e 60,89% à 170 °C e 30 min, Santiago e Caraschi (2008), 52,39% a 150 °C e 30 min, 53,67% a 150 °C e 60 min, 52,53% a 170 °C e 30 min e 51,26% a 170 °C e 60 min, estes resultados correspondem ao teor de celulose na madeira de *E. urograndis* após o processo de auto-hidrólise.

Ainda após a auto-hidrólise para o teor de celulose na madeira de *E. glubulus* os autores encontraram na faixa de 54,3 – 61,4% à temperatura de 185 - 205 °C (ROMANÍ et al. 2011), 52,9 – 62,8 à 160 °C no intervalo de tempo de 30 – 66 minutos (GARROTE et al. 2007), 45,1% à 180 ou 200 °C (CASTRO et al., 2013) e Gütsch; Nousiainen e Sixta (2012), encontraram 40,3% à 150 °C e 29 min, 37,3% à 170 °C e 60 min e na faixa de 36,1 - 42,4% de 150 - 200 °C e de 7 - 113 min.

Pode-se observar que o trabalho está de acordo com a literatura, isto é, os valores em relação ao teor de celulose após a auto-hidrólise deram bem próximos em relação a alguns trabalhos e também valores menores em relação a alguns autores aproximadamente 11,25%.

Em relação ao teor das hemiceluloses na serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* obteve-se os resultados através da diferença entre holocelulose e celulose.

À 110 °C já obteve-se variação. Todos os intervalos de tempo para esta variável apresentaram diferença do tempo 0, tanto para a serragem de *E. urograndis* como para a serragem de *E. grandis*. Esta diferença ficou entre 3,62 – 9,77% para *E. urograndis* e de 0,33 – 4,89% para *E. grandis* abaixo da amostra *in natura*. Entretanto, nota-se que à 130 °C, o teor de hemiceluloses para *E. urograndis* está entre 33,47 a 36,04% e para *E. grandis* entre 34,35 a 37,83%, ficando entre 7,38 – 9,95% e 2,15 – 5,03% abaixo da amostra *in natura*, respectivamente (Tabelas 17 e 18 e Figura 16).

No entanto, a 150 °C após o tratamento de auto-hidrólise obteve-se entre 6,37 - 17,55% e 1,22 - 9,94% de redução do teor de hemiceluloses da serragem de *E. urograndis* do *E. grandis*, respectivamente (Tabela 17 e Tabela 18).

Através das constantes de velocidade da Figura 16, na fase principal, das temperaturas mais drásticas desta pesquisa (170 e 190 °C) obtiveram-se os tratamentos com os menores valores do teor de hemiceluloses. O decaimento foi de até 30,61% à 170 °C e 30,51% à 190 °C para *E. urograndis* e de 27,91% à 170 °C e 30,35% à 190 °C para *E. grandis* (Tabela 17 e Tabela 18).

Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), encontraram pra o teor de hemiceluloses após um tratamento de auto-hidrólise 5,52% e 5,02% para *E. urograndis* a 170 °C e 30 min. Já nesta pesquisa, encontrou-se 30,84 para *E. urograndis* e 32,12% para *E. grandis* (Tabela 17 e Tabela 18).

Santiago e Caraschi (2008), encontraram para o teor de hemiceluloses após a auto-hidrólise na madeira de *E. urograndis*: 23,07% a 150 °C e 30 min, 17,58% a 150 °C e 60 min, 5,77% a 170 °C e 30 min e 4,02% a 170 °C e 60 min. Porém, neste trabalho obteve-se para o teor de hemiceluloses 36,06 e 38,76% à 150 °C e 30 min, 33,20 e 37,34% à 150 °C e 60 min, 30,84 e 32,12% à 170 °C e 30 min e 18,61 e 29,58% à 170 °C e 60 min para a serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*, respectivamente. Os dados desta pesquisa em relação ao teor de hemiceluloses deram valores acima dos encontrados na literatura.

Chirat; Lachenal e Sanglard (2012), explicam que a auto-hidrólise é um pré-tratamento com ácido fraco, pois consiste em uma hidrólise ácida, sem adição de ácido externo (ácido acético produzido a partir da madeira quando é aquecida em água serve como fonte ácida). Que degrada principalmente hemiceluloses sem modificação significativa da lignina, nota-se este comportamento com os tratamentos de auto-hidrólise desta pesquisa nas Figuras 13 e 16.

Segundo Lima e Assumpção (1982), embora o teor de celulose diminua com a severidade da pré-hidrólise, as remoções são inferiores ao teor de hemiceluloses, o que pode ser comprovado nesta pesquisa pelas Figuras 15 e 16. Uma justificativa para tal decréscimo é a ocorrência da hidrólise de algumas frações celulósicas de menor peso molecular, ou seja, o ataque hidrolítico se dá inicialmente às frações de cadeia mais curta e possivelmente à região amorfa da celulose.

Tunc e Van Heiningen (2008), explica que na madeira a taxa de degradação inicial rápida de hemiceluloses pode ser devido à degradação das hemiceluloses altamente ramificadas de baixa massa molar, enquanto que a posterior taxa de degradação mais lenta de hemiceluloses pode ser causada por degradação das hemiceluloses menos ramificada de elevada massa molar, percebe-se este comportamento através da Figura 16.

Segundo Foelkel; Zvinakevicius e Andrade (1979), a água a temperaturas entre 150 e 170 °C provoca a hidrólise e a degradação de ramificações das cadeias principais das hemiceluloses (como ramificações de ácidos urônicos e de radicais acetil que são os constituintes mais facilmente extraíveis). Assim, o pH da solução cai de 3 a 4 e passa a ocorrer hidrólise ácida de hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e mesmo celulose. No entanto, a celulose é mais resistente ao ataque que os outros componentes da madeira, todavia não é totalmente imune (FOELKEL; ZVINAKEVICIUS; ANDRADE, 1979).

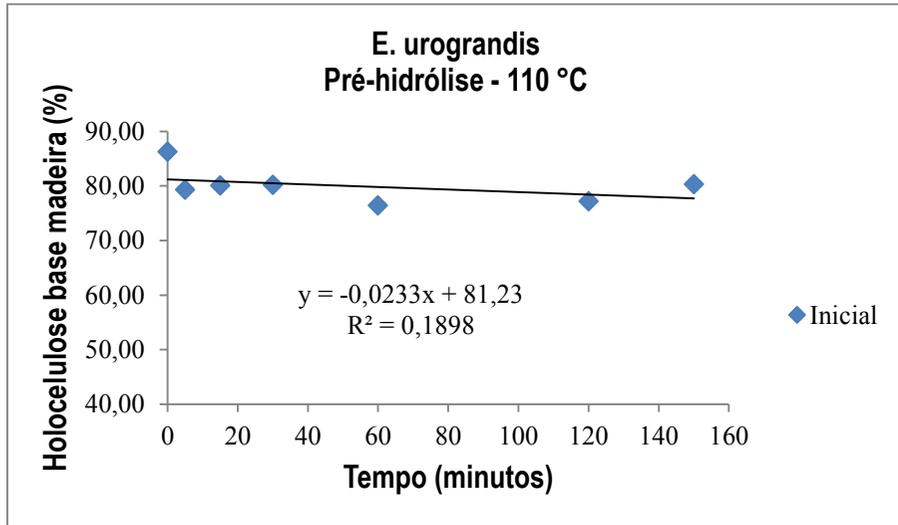
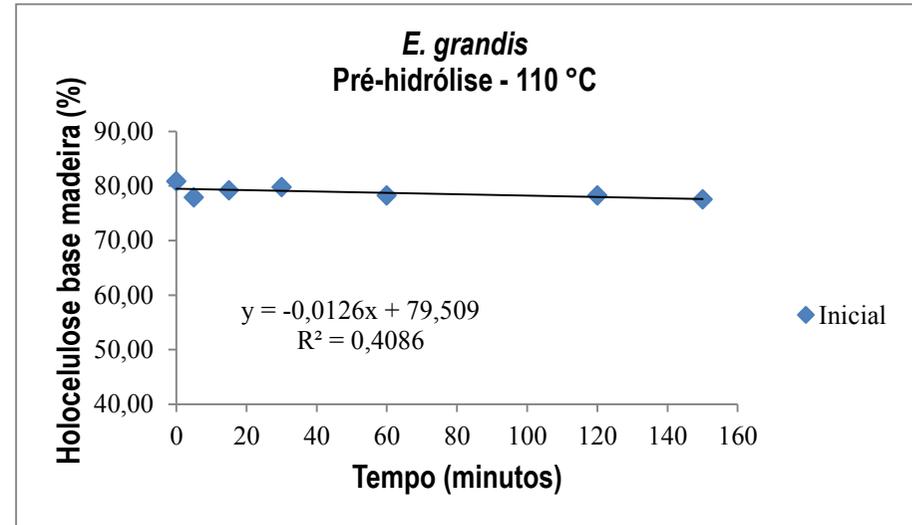
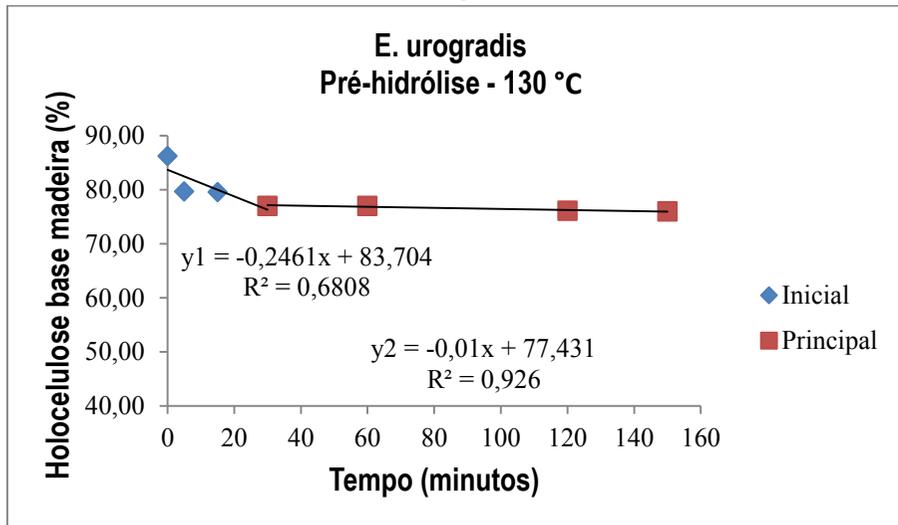
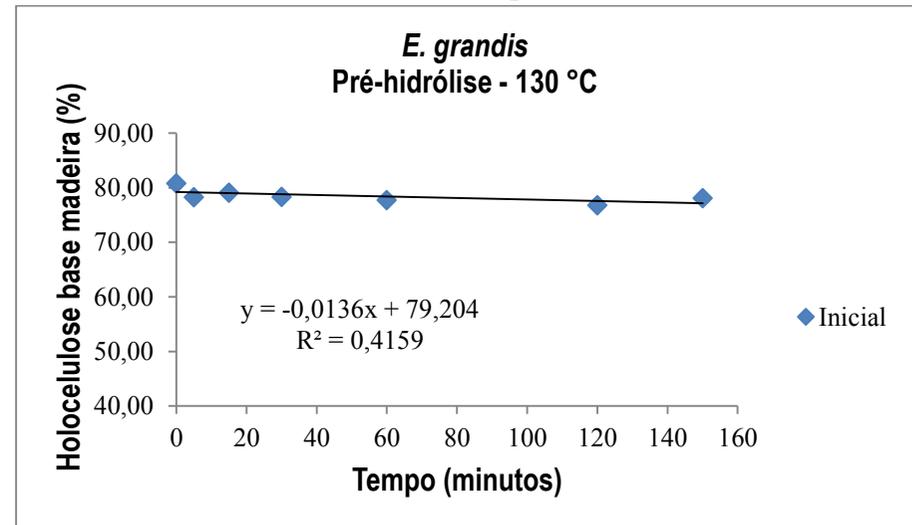
O que pode ser comprovado nesta pesquisa, pois a celulose foi minimamente afetada, mesmo com os tratamentos mais drásticos à 170 e 190 °C, percebe-se na Figura 15. Enquanto as hemiceluloses reduziram aproximadamente 30% (Figura 16).

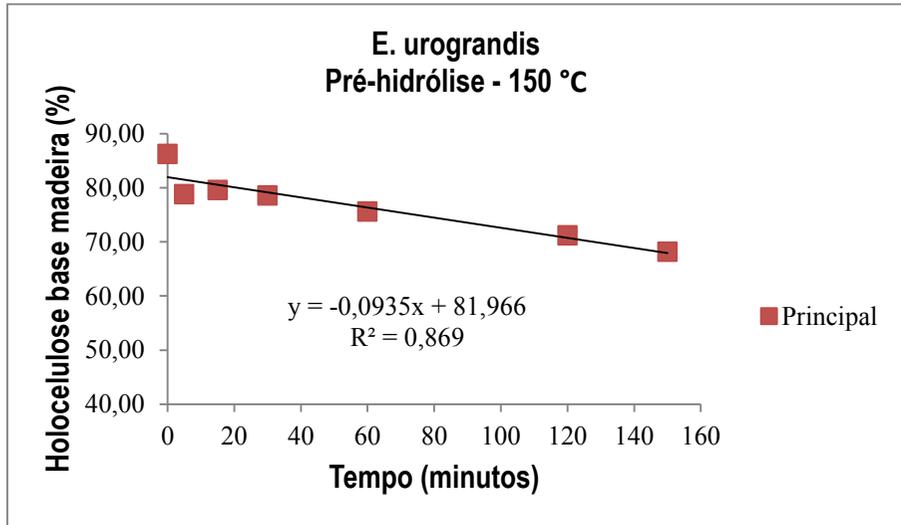
**Tabela 17** - Teores de holocelulose, celulose e hemiceluloses após a auto-hidrólise da serragem de *E. urograndis*

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Holocelulose (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
110	0	86,25	42,83	43,42
	5	79,34	39,53	39,80
	15	80,06	41,18	38,88
	30	80,18	41,62	38,56
	60	76,45	43,57	32,88
	120	77,18	43,53	33,65
	150	80,30	43,05	37,25
130	0	86,25	42,83	43,42
	5	79,69	43,83	35,86
	15	79,56	43,52	36,04
	30	77,01	42,60	34,41
	60	77,04	42,35	34,68
	120	76,12	42,65	33,47
	150	75,98	42,04	33,93
150	0	86,25	42,83	43,42
	5	78,80	42,73	36,08
	15	79,59	42,53	37,05
	30	78,60	42,14	36,06
	60	75,61	42,42	33,20
	120	71,23	41,21	30,02
	150	68,16	42,29	25,87
170	0	86,25	42,83	43,42
	5	77,78	40,33	37,45
	15	78,78	43,36	35,42
	30	73,07	42,23	30,84
	60	60,47	41,86	18,61
	120	52,16	39,35	12,81
	150	53,85	35,78	18,07
190	0	86,25	42,83	43,42
	5	81,57	41,58	39,99
	15	82,29	44,10	38,19
	30	68,41	42,74	25,67
	60	52,48	37,50	14,98
	120	50,96	39,38	11,58
	150	50,47	37,56	12,91

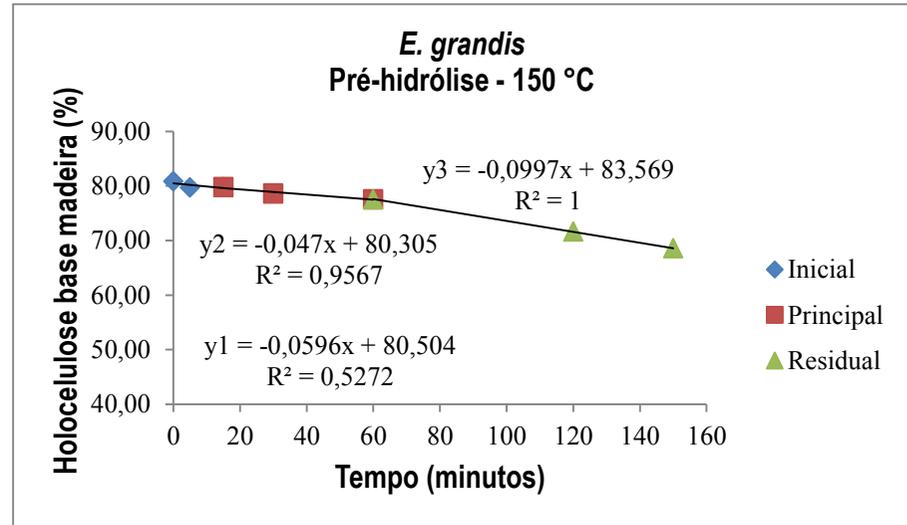
**Tabela 18** - Teores de holocelulose, celulose e hemiceluloses após a auto-hidrólise da serragem de *E. grandis*

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Holocelulose (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
110	0	80,83	40,85	39,98
	5	77,91	40,82	37,09
	15	79,21	39,26	39,65
	30	79,77	41,82	37,95
	60	78,24	41,09	37,15
	120	78,27	40,41	37,86
	150	77,53	42,45	35,09
130	0	80,83	40,85	39,98
	5	78,31	41,08	37,23
	15	79,08	42,52	36,56
	30	78,34	40,51	37,83
	60	77,75	42,88	34,87
	120	76,81	42,46	34,35
	150	78,14	41,95	36,19
150	0	80,83	40,85	39,98
	5	79,72	42,77	36,94
	15	79,77	42,97	36,81
	30	78,64	39,87	38,76
	60	77,57	40,23	37,34
	120	71,63	40,31	31,33
	150	68,58	38,54	30,04
170	0	80,83	40,85	39,98
	5	79,25	42,10	37,14
	15	78,24	41,16	37,08
	30	73,34	41,22	32,12
	60	72,58	43,00	29,58
	120	52,32	39,54	12,78
	150	51,20	39,12	12,07
190	0	80,83	40,85	39,98
	5	78,70	42,94	35,76
	15	78,48	43,03	35,45
	30	61,56	40,87	20,69
	60	50,91	41,28	9,63
	120	48,95	37,65	11,30
	150	53,34	38,86	14,48

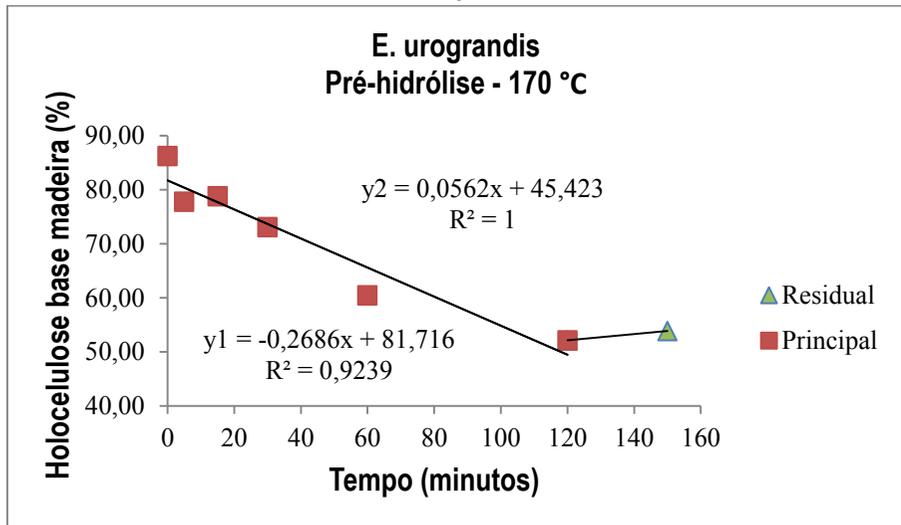
Hol<sub>1</sub>Hol<sub>2</sub>Hol<sub>3</sub>Hol<sub>4</sub>



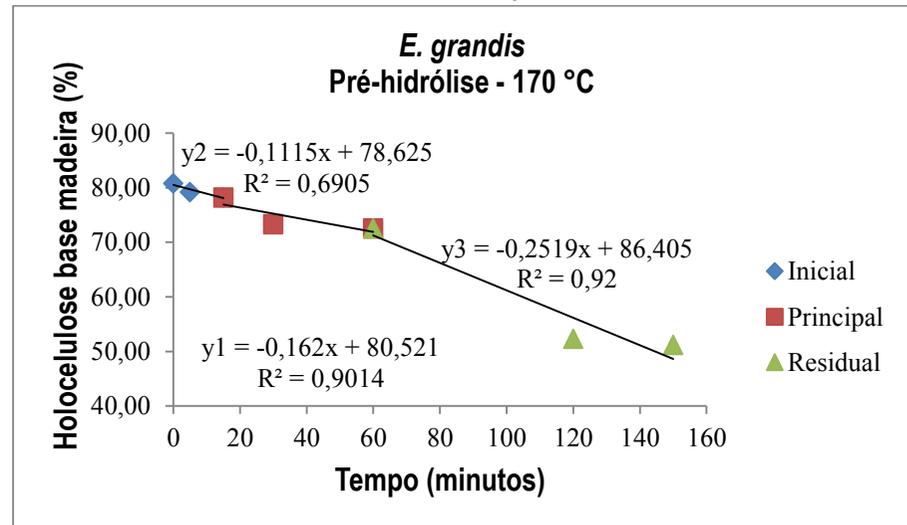
Hol<sub>5</sub>



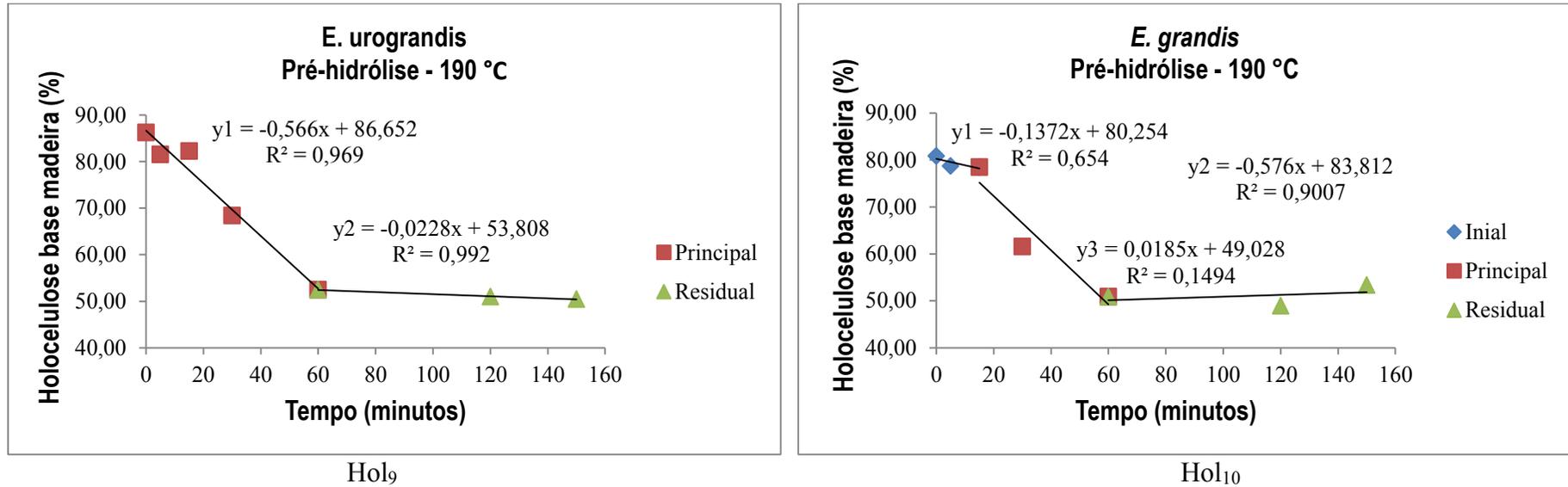
Hol<sub>6</sub>



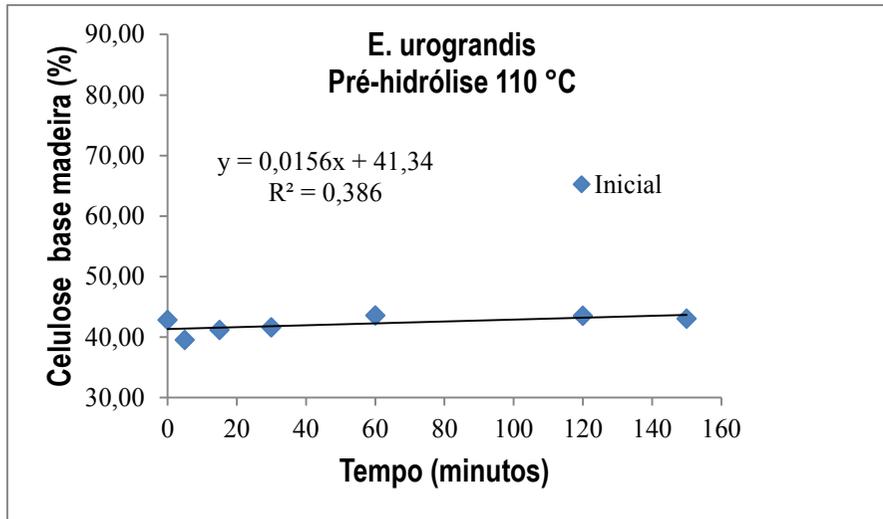
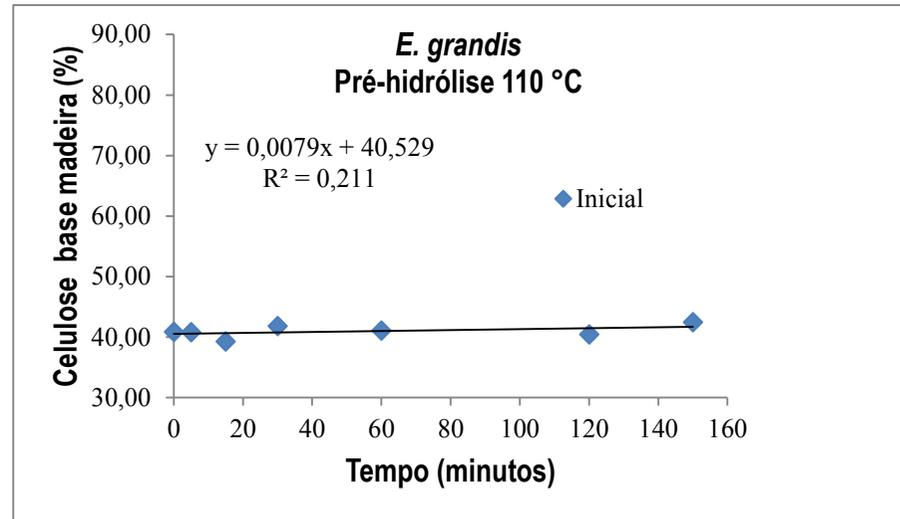
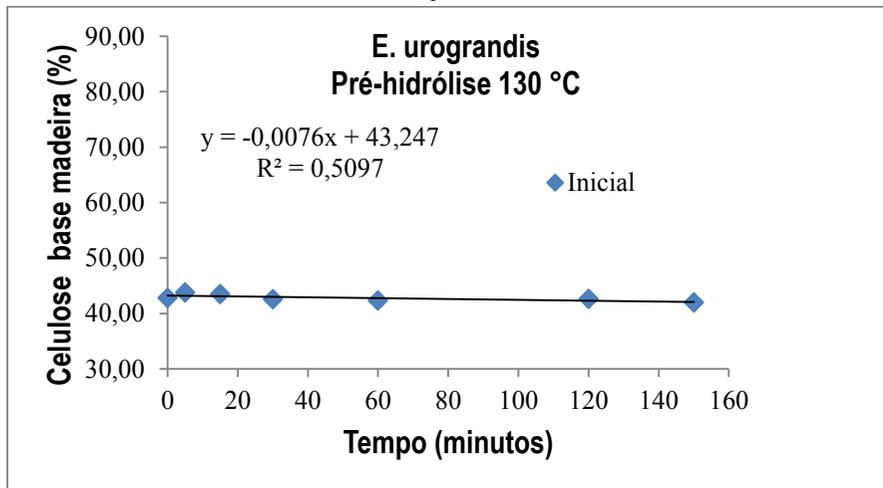
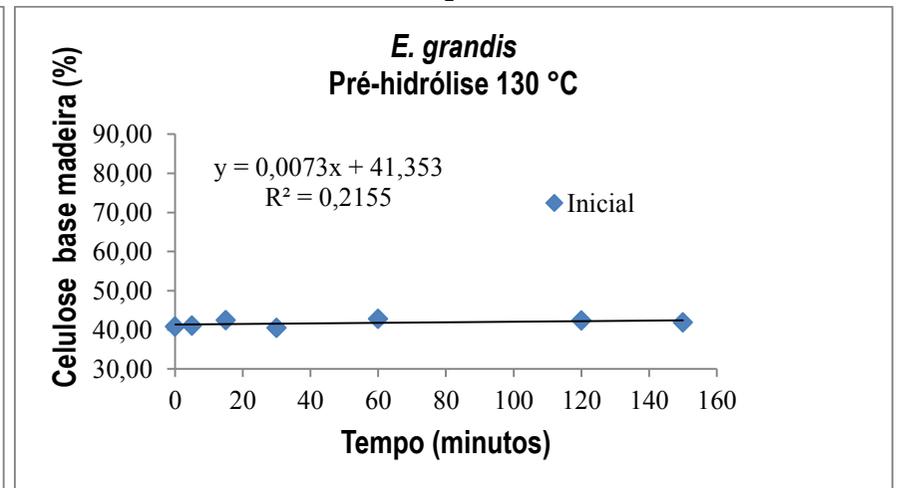
Hol<sub>7</sub>

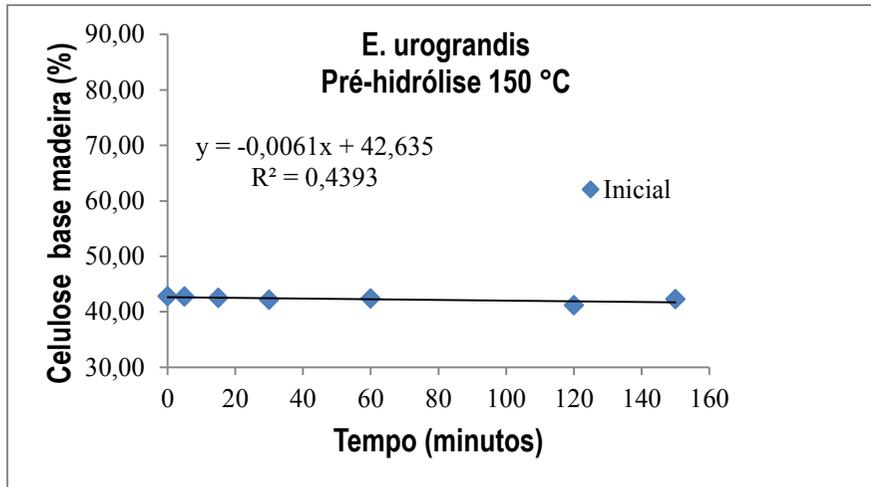
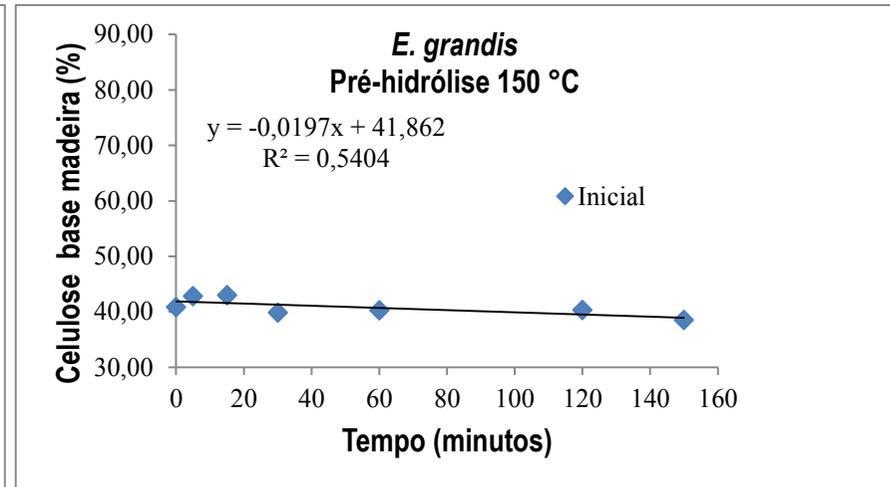
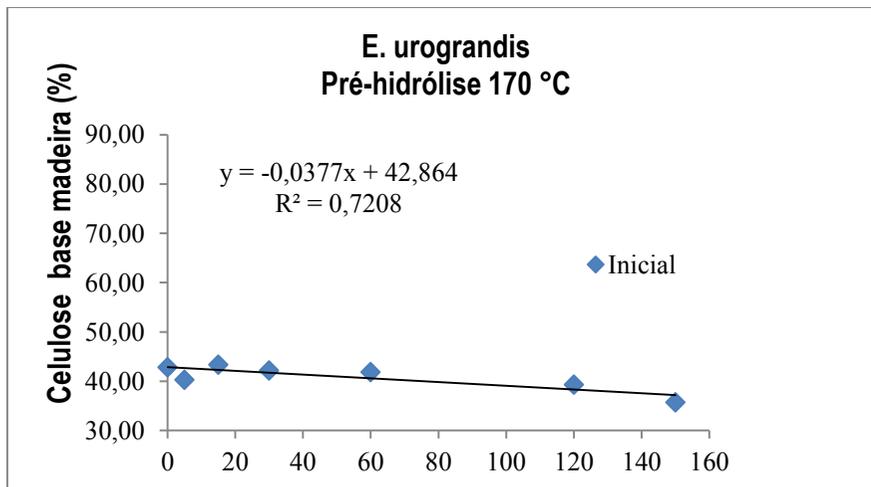
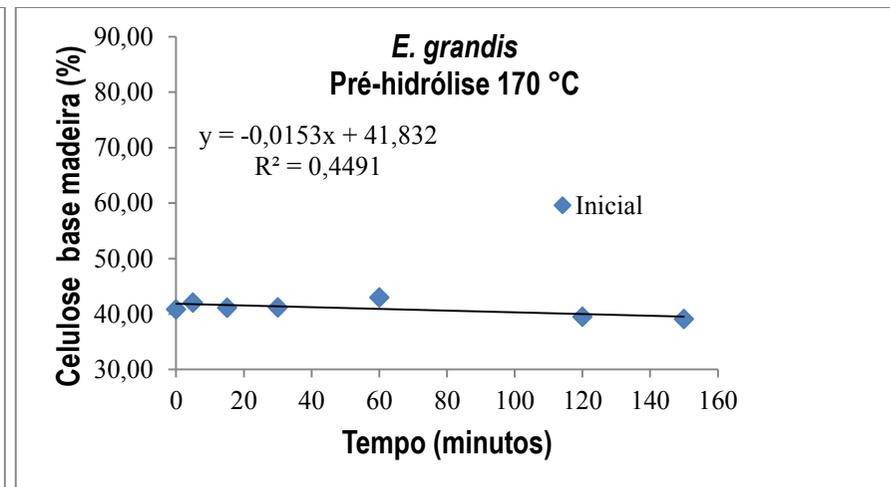


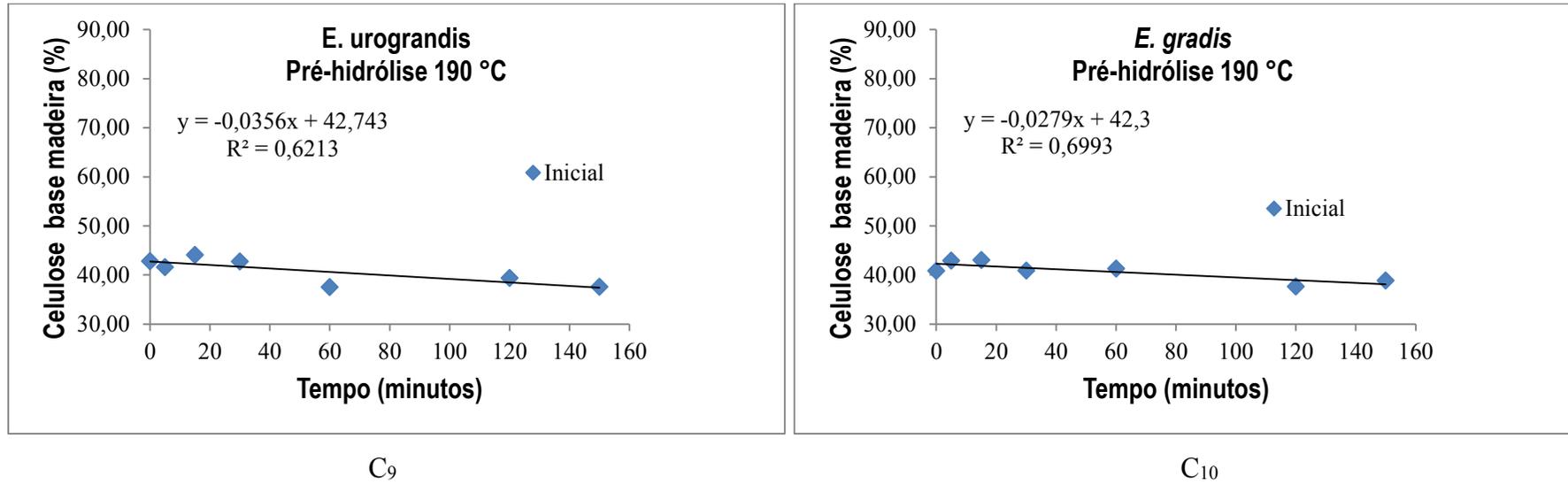
Hol<sub>8</sub>



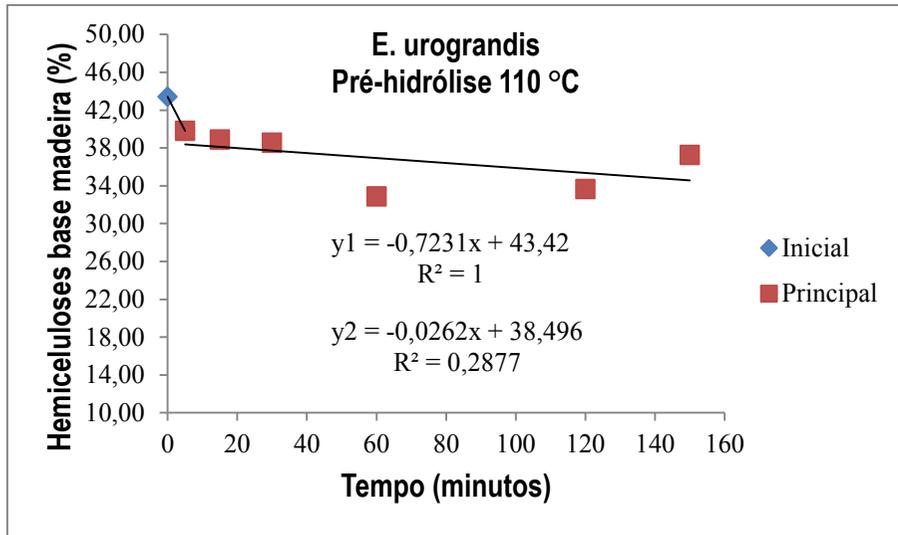
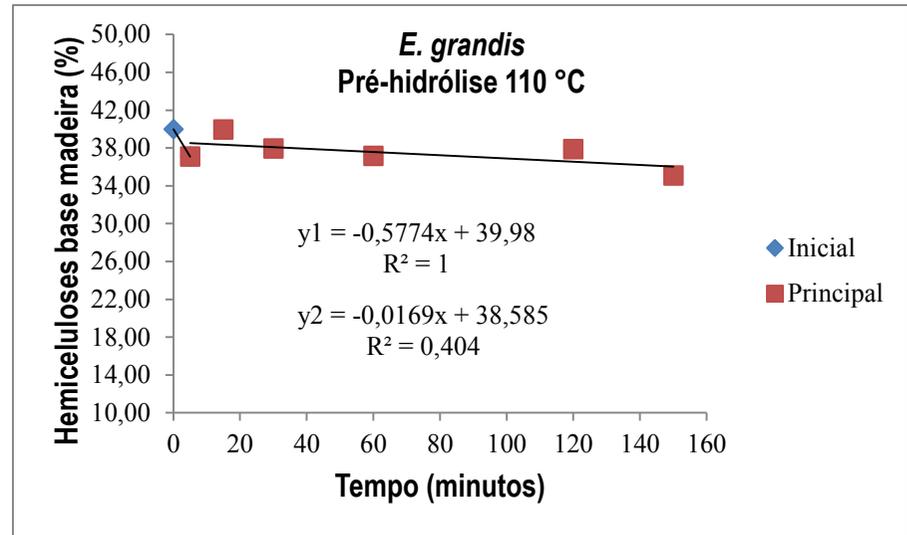
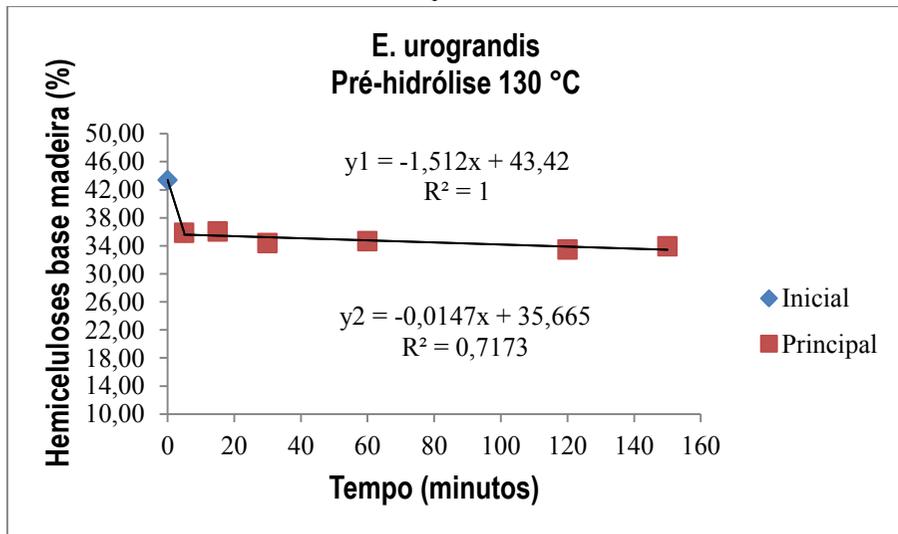
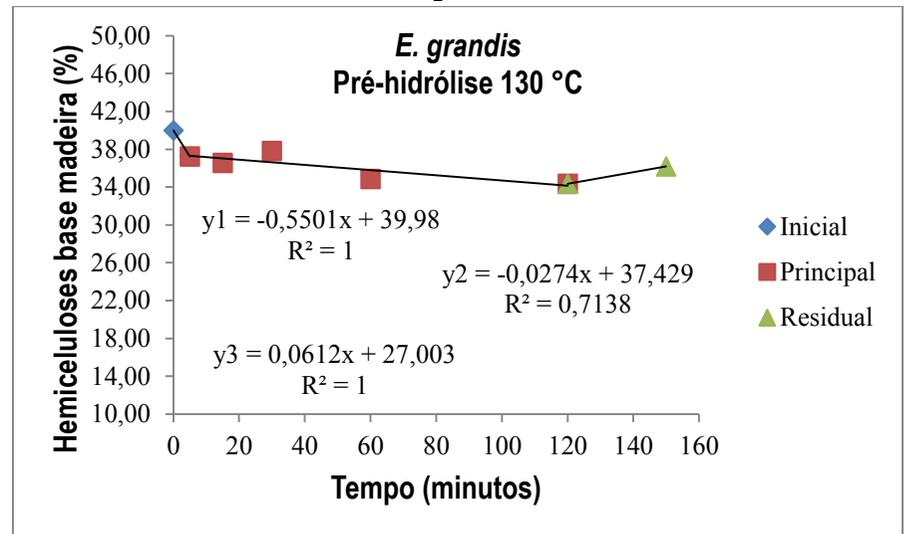
**Figura 14** – Teor de holocelulose após a auto-hidrólise da serragem de *E.urograndis* e do *E. grandis* (Hol<sub>1</sub>; Hol<sub>2</sub>; Hol<sub>3</sub>; Hol<sub>4</sub>; Hol<sub>5</sub>; Hol<sub>6</sub>; Hol<sub>7</sub>; Hol<sub>8</sub>; Hol<sub>9</sub> e Hol<sub>10</sub>).

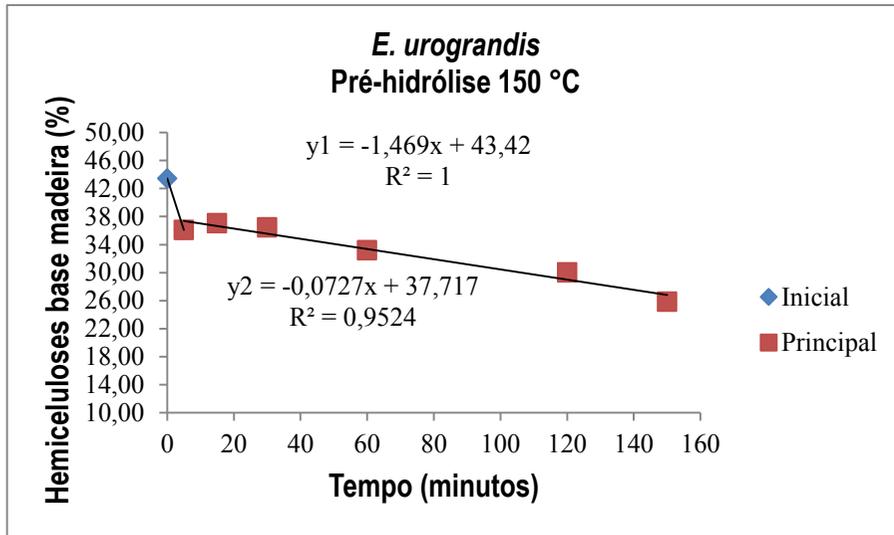
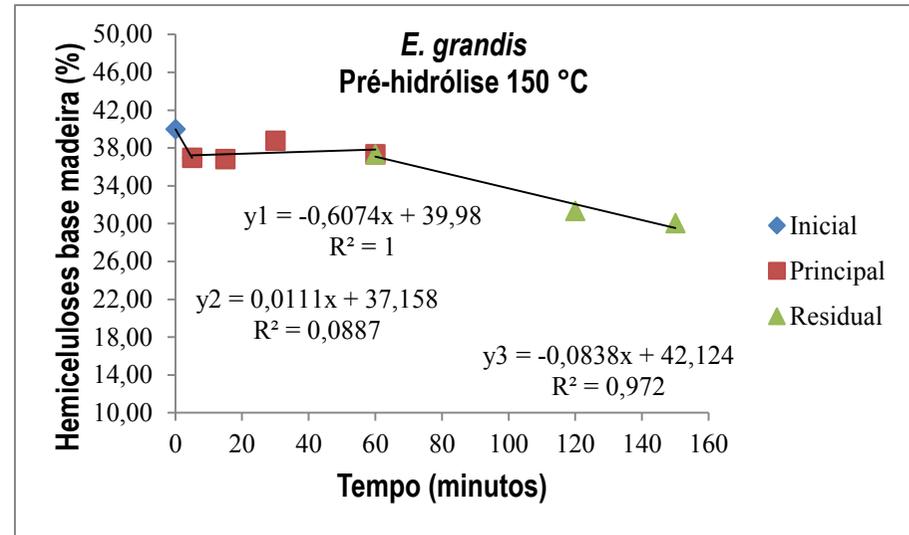
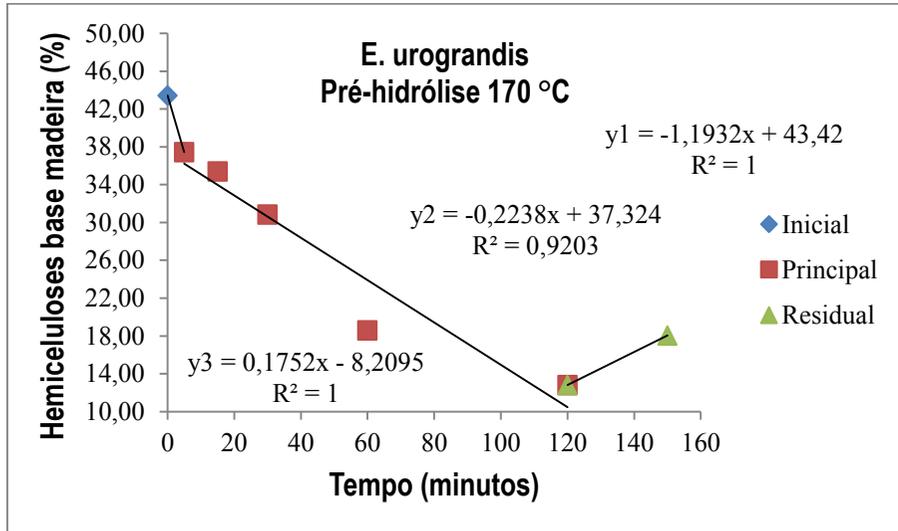
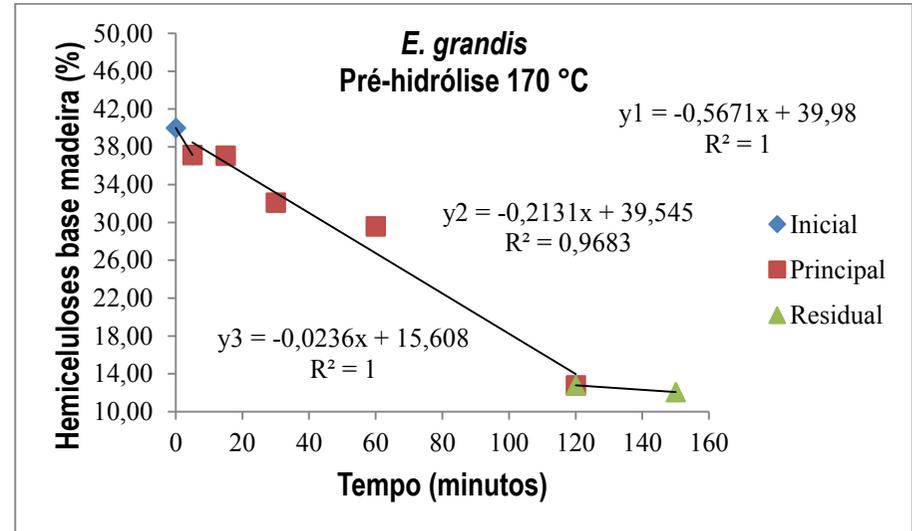
C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>

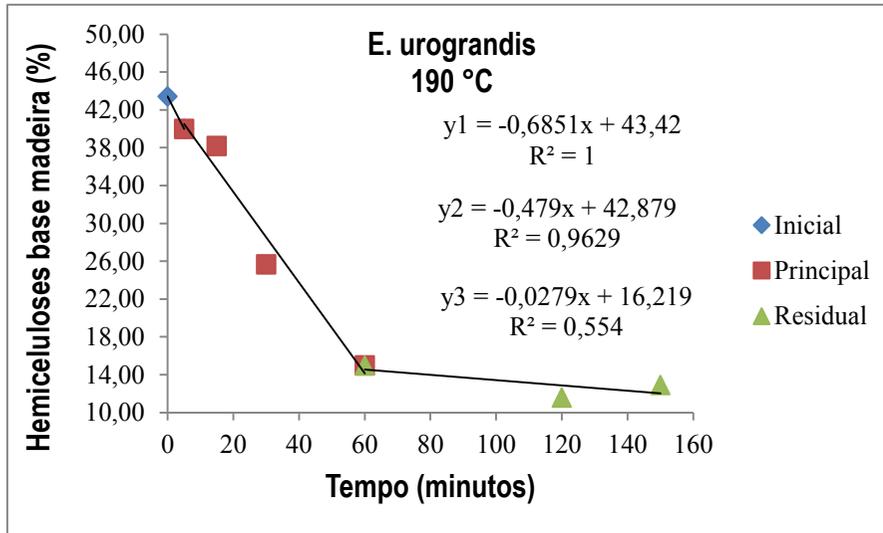
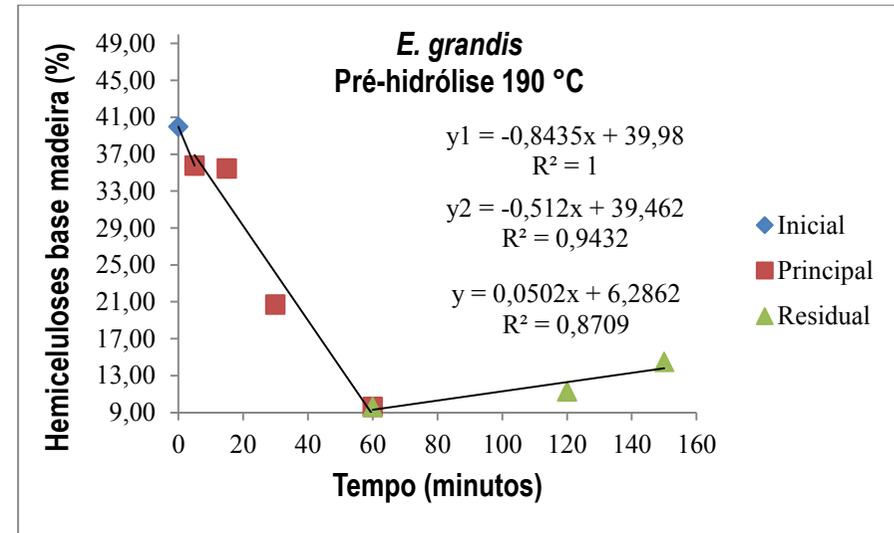
C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>C<sub>7</sub>C<sub>8</sub>



**Figura 15** - Teor de celulose após a auto-hidrólise da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis* (C<sub>1</sub>; C<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>; C<sub>4</sub>; C<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>; C<sub>7</sub>; C<sub>8</sub>; C<sub>9</sub>; e C<sub>10</sub>)

H<sub>1</sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub>H<sub>4</sub>

H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>H<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

H<sub>9</sub>H<sub>10</sub>

**Figura 16** – Teor de hemiceluloses após a auto-hidrólise da serragem de *E.urograndis* e do *E. grandis* (H<sub>1</sub>; H<sub>2</sub>; H<sub>3</sub>; H<sub>4</sub>; H<sub>5</sub>; H<sub>6</sub>; H<sub>7</sub>; H<sub>8</sub>; H<sub>9</sub> e H<sub>10</sub>)

#### 5.2.4. Índice de Cristalinidade (ICr) da serragem do *Eucalyptus urograndis* e do *Eucalyptus grandis*

Os resultados do índice de cristalinidade da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis in natura* e após a auto-hidrólise estão descritas nas Tabelas 19 e 20 e nos difratogramas de raios-X na Figura 17 (D<sub>1</sub>; D<sub>2</sub>; D<sub>3</sub>; D<sub>4</sub>; D<sub>5</sub>; D<sub>6</sub>; D<sub>7</sub>; D<sub>8</sub>; D<sub>9</sub>; D<sub>10</sub>; D<sub>11</sub>; D<sub>12</sub>; D<sub>13</sub>; D<sub>14</sub>; D<sub>15</sub>; D<sub>16</sub>; D<sub>17</sub>; D<sub>18</sub>; D<sub>19</sub> e D<sub>20</sub>). Os materiais preparados apresentam um difratograma típico de celulose I, com picos na região amorfa ( $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ ) e picos na região cristalina ( $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ ), correspondendo aos planos cristalográficos (002) e (101) tanto no material *in natura* como nas amostras auto-hidrolisadas. Nos difratogramas o primeiro pico corresponde à região amorfa (I<sub>AM</sub>) enquanto o segundo pico corresponde à região cristalina da celulose (I<sub>002</sub>). Com os dados obtidos pelos difratogramas calculou-se o índice de cristalinidade através do método empírico de Segal et al. (1959).

Considerando a amostra *in natura*, nota-se o seguinte comportamento no material auto-hidrolisado: à 110 °C e 30 min o índice de cristalinidade da serragem diminui cerca de 8,32% (*E. urograndis*) e 3,58% (*E. grandis*), porém ainda à 110 °C e 150 min aumentou 0,16% e decaiu 1,21% para *E. urograndis* e para *E. grandis*, respectivamente. À 130 °C e 30 minutos e à 130 °C e 150 minutos o índice aumenta (0,53%) e diminui (1,01%) para *E. urograndis*, já em relação ao *E. grandis*, ainda à 130 °C nos intervalos de tempo de 30 e 150 minutos este índice aumenta 3,54 e 2,41%, respectivamente. Nas temperaturas de 150, 170 e 190 °C o índice de cristalinidade aumentou na faixa de 0,62 – 12,39%. No entanto, obtiveram-se os maiores valores para o índice de cristalinidade na temperatura mais drástica desta pesquisa (190 °C), que foi de 71,25% para a serragem de *E. urograndis* e de 70,36% para a serragem de *E. grandis* (Tabela 19 e 20).

Analisando os difratogramas da Figura 17 (D<sub>1</sub>; D<sub>2</sub>; D<sub>3</sub>; D<sub>4</sub>; D<sub>5</sub>; D<sub>6</sub>; D<sub>7</sub>; D<sub>8</sub>; D<sub>9</sub>; D<sub>10</sub>; D<sub>11</sub>; D<sub>12</sub>; D<sub>13</sub>; D<sub>14</sub>; D<sub>15</sub>; D<sub>16</sub>; D<sub>17</sub>; D<sub>18</sub>; D<sub>19</sub> e D<sub>20</sub>) nota-se que o índice de cristalinidade das amostras obtidas foi pouco afetada pelas condições de auto-hidrólise, pois todos os tratamentos apresentaram ICr próximos ao da amostra *in natura*.

Ainda analisando os difratogramas da Figura 17 (D<sub>1</sub>; D<sub>2</sub>; D<sub>3</sub>; D<sub>4</sub>; D<sub>5</sub>; D<sub>6</sub>; D<sub>7</sub>; D<sub>8</sub>; D<sub>9</sub>; D<sub>10</sub>; D<sub>11</sub>; D<sub>12</sub>; D<sub>13</sub>; D<sub>14</sub>; D<sub>15</sub>; D<sub>16</sub>; D<sub>17</sub>; D<sub>18</sub>; D<sub>19</sub> e D<sub>20</sub>) percebe-se que nas temperaturas mais drásticas desta pesquisa, 170 e 190 °C evidencia-se melhor a diferença do ICr em relação a amostra *in natura*.

Castro et al. (2013), encontraram 76,8% para o parâmetro de índice de cristalinidade da madeira de *E. globulus in natura* e 83,0% para polpa obtida após tratamento hidrotérmico (180 ou 200 °C), Poletto et al. (2012), encontraram para o ICr da madeira de *E. grandis* 34,4%, Mello Junior (2010), encontrou para a madeira de *E. urograndis* 64,6% e Inoue et al. (2008), encontraram 59,7% para a madeira de *Eucalyptus*.

Comparando o resultado desta pesquisa com a literatura nota-se que alguns dos resultados deram próximos ao deste trabalho, pois para a madeira *in natura* obteve-se como ICr da serragem de *E. urograndis* 62,03 e para a serragem de *E. grandis* 57,97 (Tabela 19 e Tabela 20).

Analisando os mesmos parâmetros de temperatura e do tempo utilizados para determinar o índice de cristalinidade, levando-se em consideração a amostra *in natura* nota-se que enquanto o ICr aumentou para a maioria dos tratamentos, logo após o processo de auto-hidrólise, o teor de holocelulose e de hemiceluloses decaiu tanto para *E. urograndis* como para *E. grandis*.

O teor de holocelulose diminuiu na faixa de 5,95 – 35,78% para *E. urograndis*, 1,06 – 29,63% para *E. grandis* e o teor de hemiceluloses decaiu de 4,86 – 30,51% para *E. urograndis* e 1,22 – 27,91% para *E. grandis*. No entanto percebeu-se um aumento no ICr na faixa de 0,16 – 9,22% para *E. urograndis* e de 0,62 – 12,39% para *E. grandis*. Segundo Inoue et al. (2008), os valores medidos do ICr pode ser um indicador indireto da remoção das hemiceluloses. O processo se explica pelo fato de as hemiceluloses serem consideradas macromoléculas amorfas, logo a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose (D'ALMEIDA, 1988).

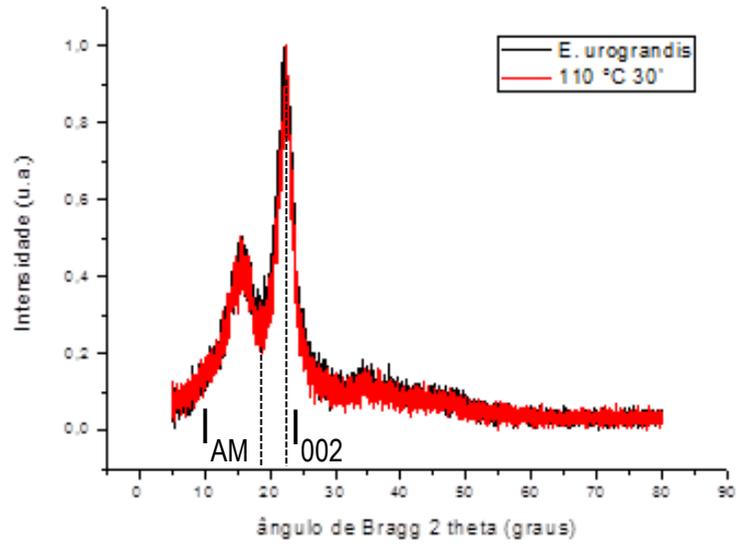
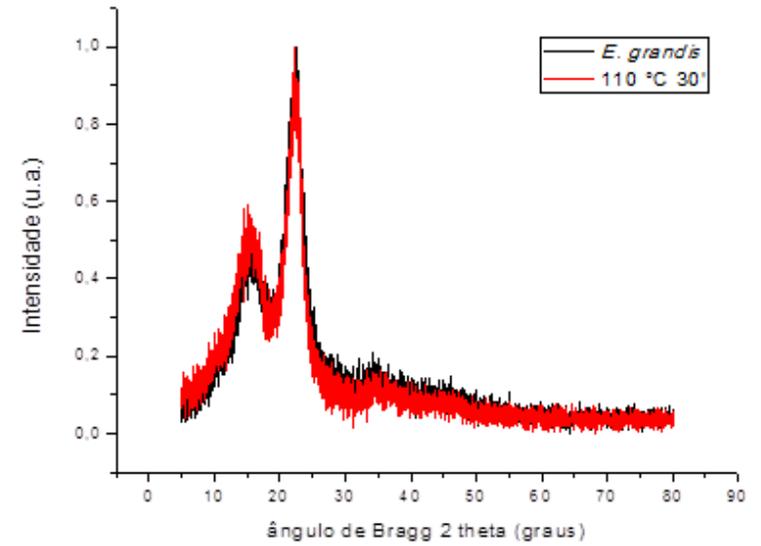
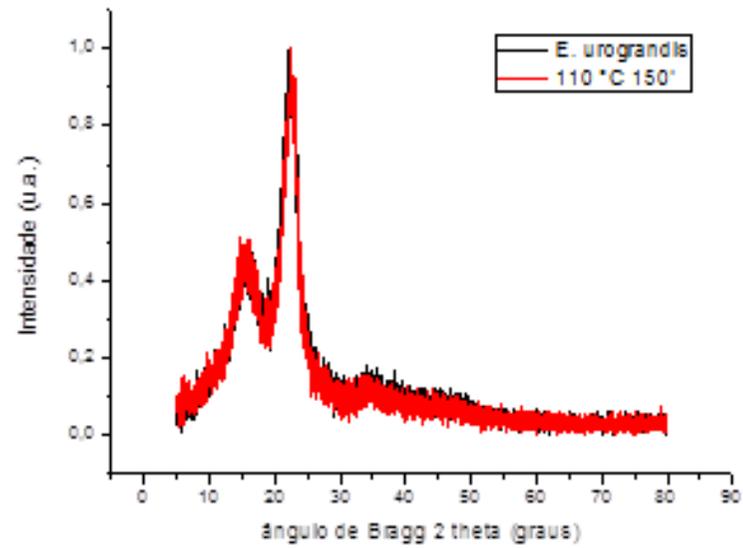
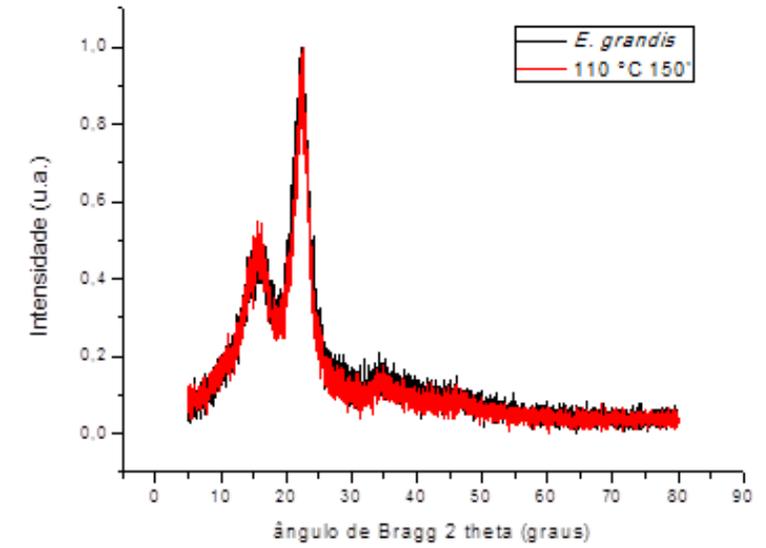
Entretanto, segundo Gümüşkaya; Usta e Kirci (2003), quando se tem uma rápida diminuição no ICr, no caso desta pesquisa constatou-se 1,54% de redução entre 30 e 150 min após a auto-hidrólise na serragem de *E. urograndis* a 130 °C, este fenômeno se deve a recristalização da celulose amorfa. E ainda, segundo Castro et al. (2013), quando se tem uma rápida diferença no ICr (entre os tratamentos), isto pode ser devido ao fato de que não se tem nenhum efeito sobre a cristalinidade da celulose.

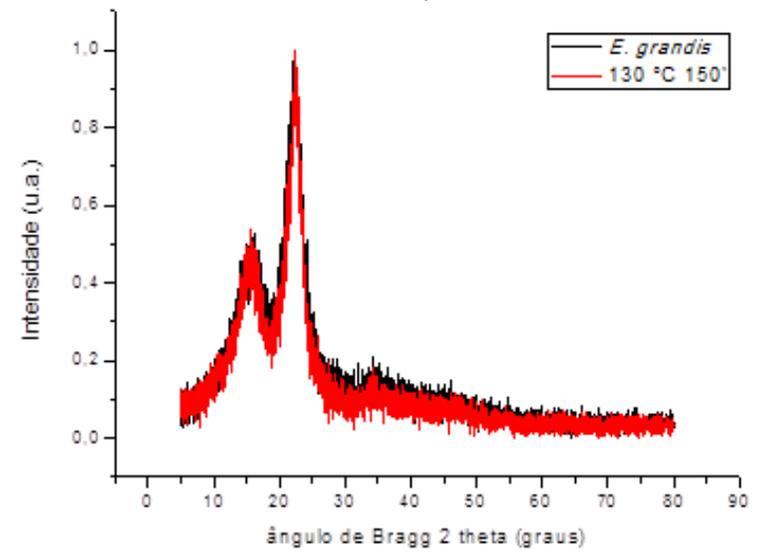
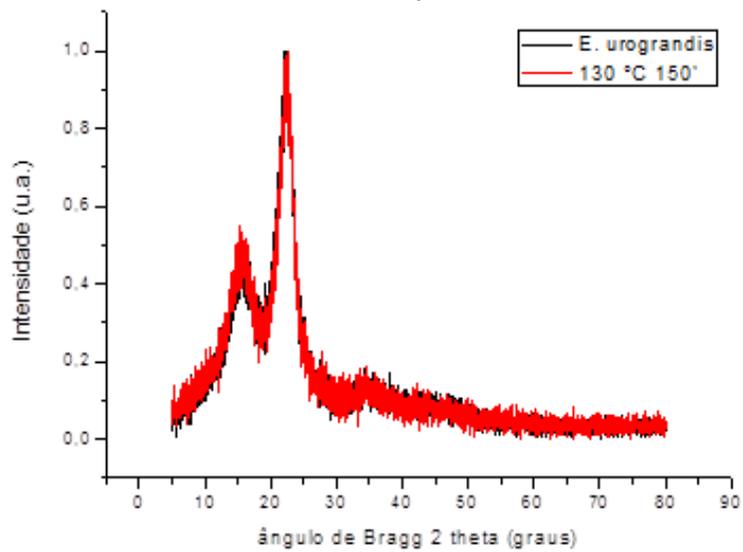
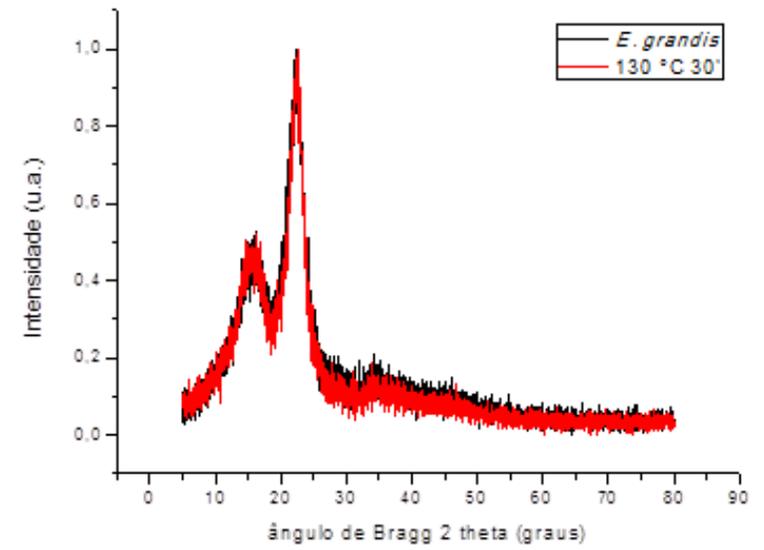
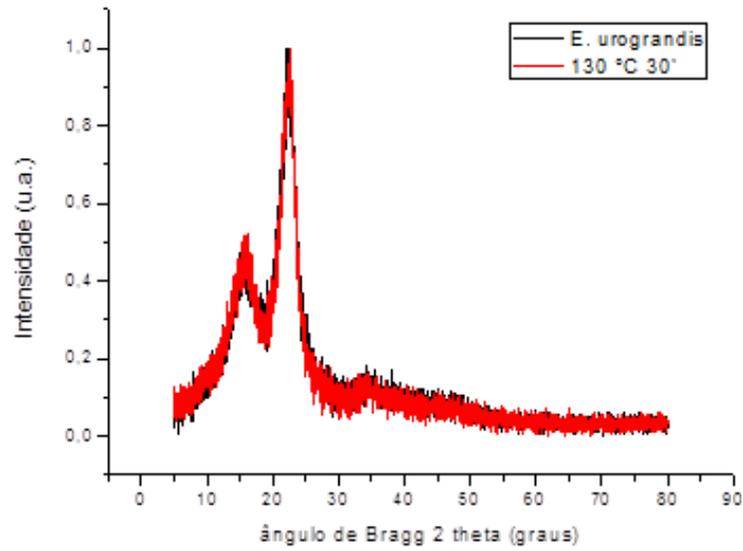
**Tabela 19** - Resultados do índice de cristalinidade por difração em raios-X na serragem auto-hidrolisada do *E.urograndis*

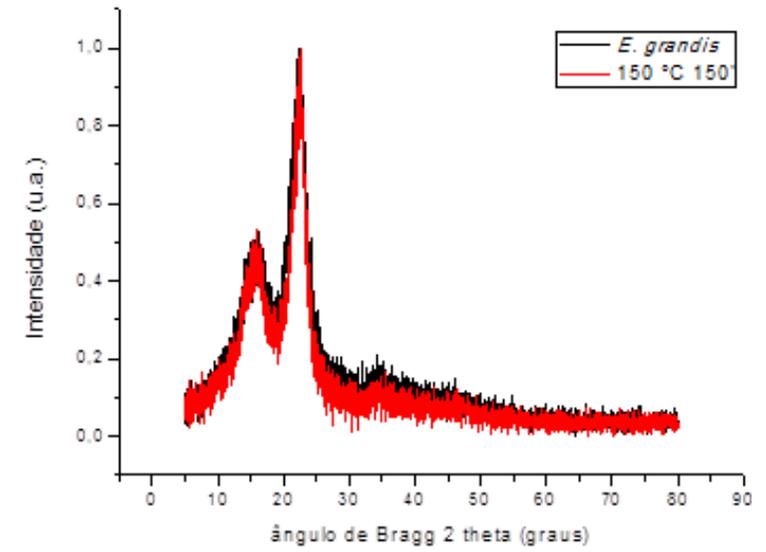
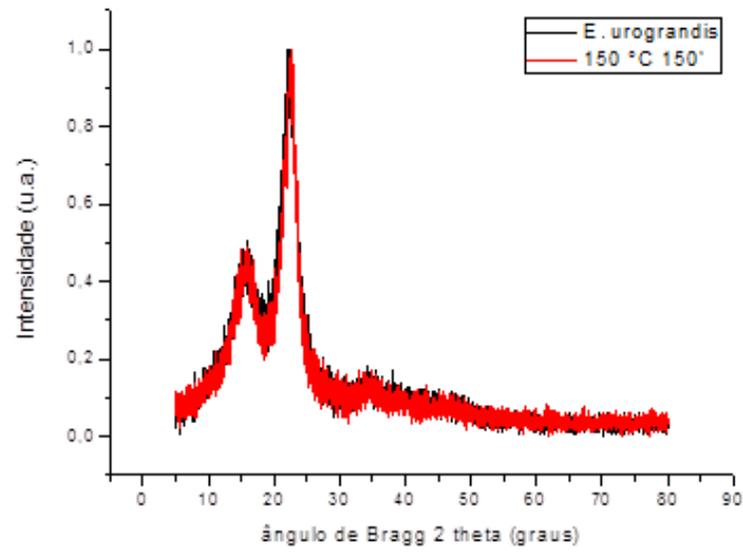
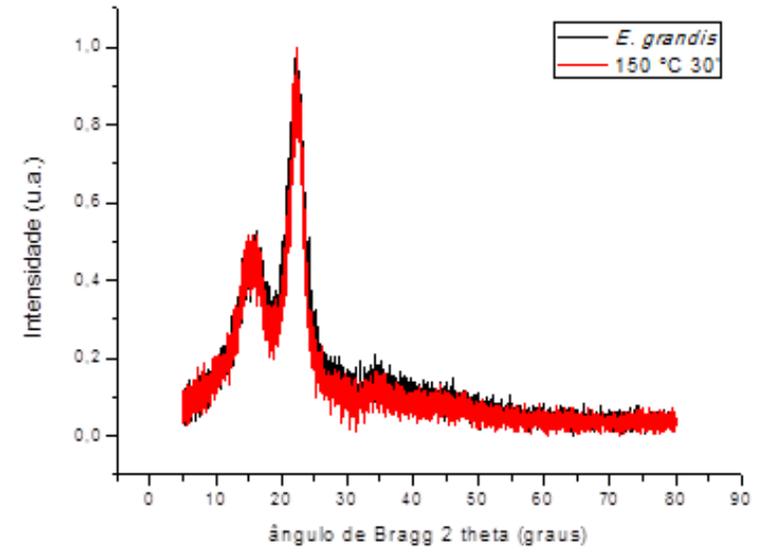
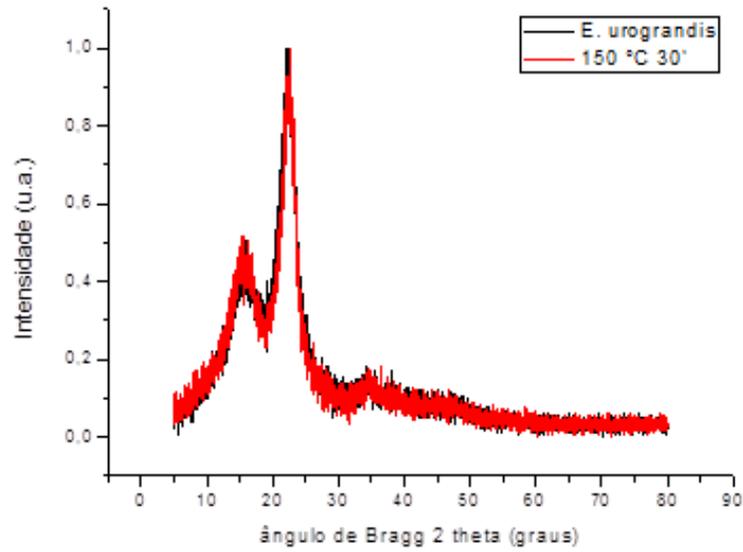
Temperatura (°C)	Tempo (min)	ICr (%)	I <sub>(002)</sub>	I <sub>(am)</sub>
110	0	62,03	0,9394	0,2998
	30	53,71	0,8501	0,2661
	150	62,19	0,9206	0,275
130	0	62,03	0,9394	0,2998
	30	62,56	0,9245	0,2763
	150	61,02	0,9199	0,2849
150	0	62,03	0,9394	0,2998
	30	58,40	0,8971	0,2809
	150	65,99	0,9324	0,2541
170	0	62,03	0,9394	0,2998
	30	62,03	0,9138	0,2682
	150	63,76	0,8871	0,2213
190	0	62,03	0,9394	0,2998
	30	65,35	0,9064	0,2292
	150	71,25	0,9214	0,1925

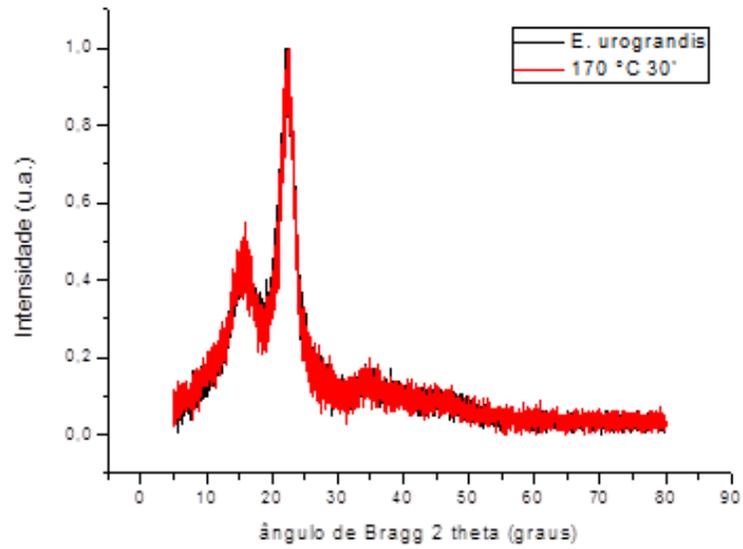
**Tabela 20** – Resultados do índice de cristalinidade por difração em raios-X na serragem auto-hidrolisada do *E. grandis*

Temperatura (°C)	Tempo (min)	ICr (%)	I <sub>(002)</sub>	I <sub>(am)</sub>
110	0	57,97	0,9192	0,3121
	30	54,39	0,8759	0,2908
	150	56,76	0,8854	0,2814
130	0	57,97	0,9192	0,3121
	30	61,51	0,9221	0,2831
	150	60,38	0,8918	0,2568
150	0	57,97	0,9192	0,3121
	30	59,71	0,8955	0,2672
	150	58,59	0,8775	0,2559
170	0	57,97	0,9192	0,3121
	30	63,52	0,9309	0,2753
	150	61,64	0,8695	0,2201
190	0	57,97	0,9192	0,3121
	30	63,82	0,9022	0,2382
	150	70,36	0,9367	0,2183

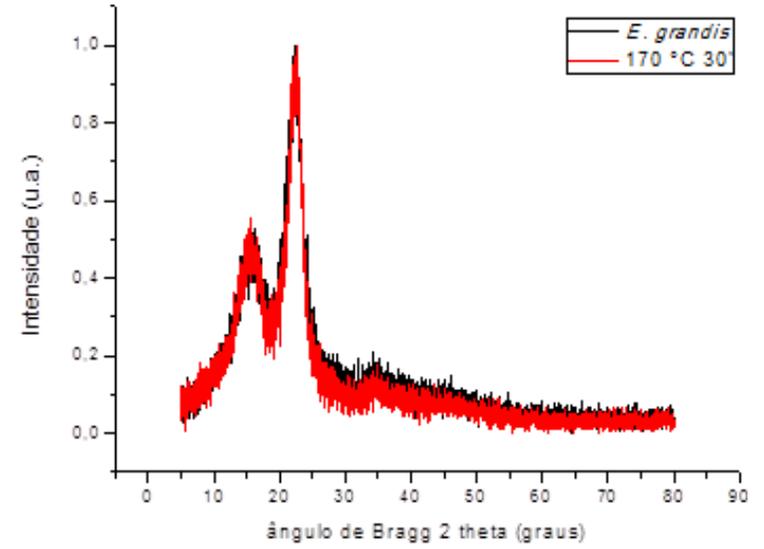
D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>D<sub>3</sub>D<sub>4</sub>



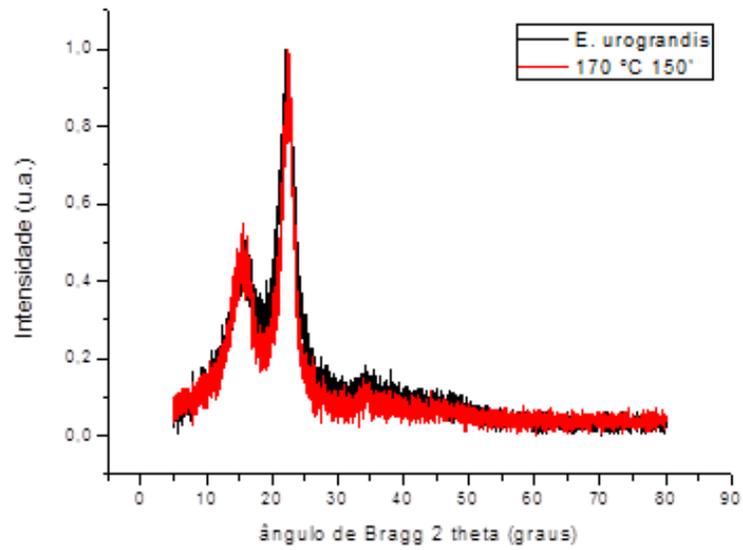




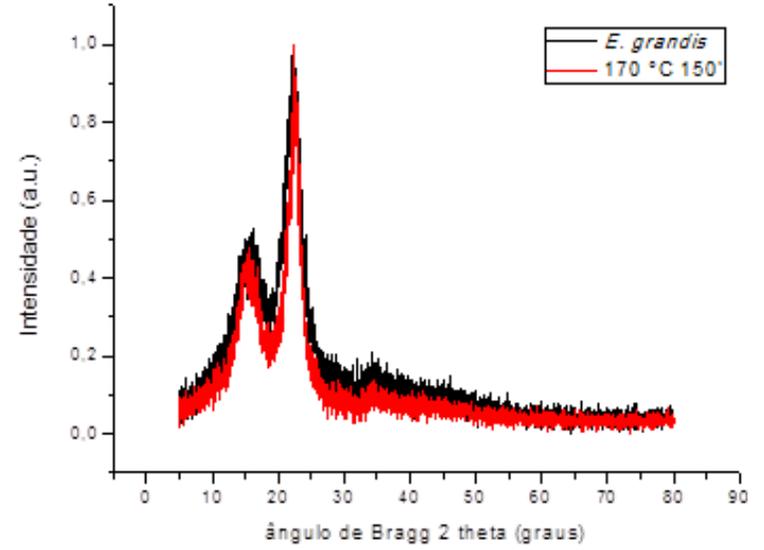
D13



D14



D15



D16

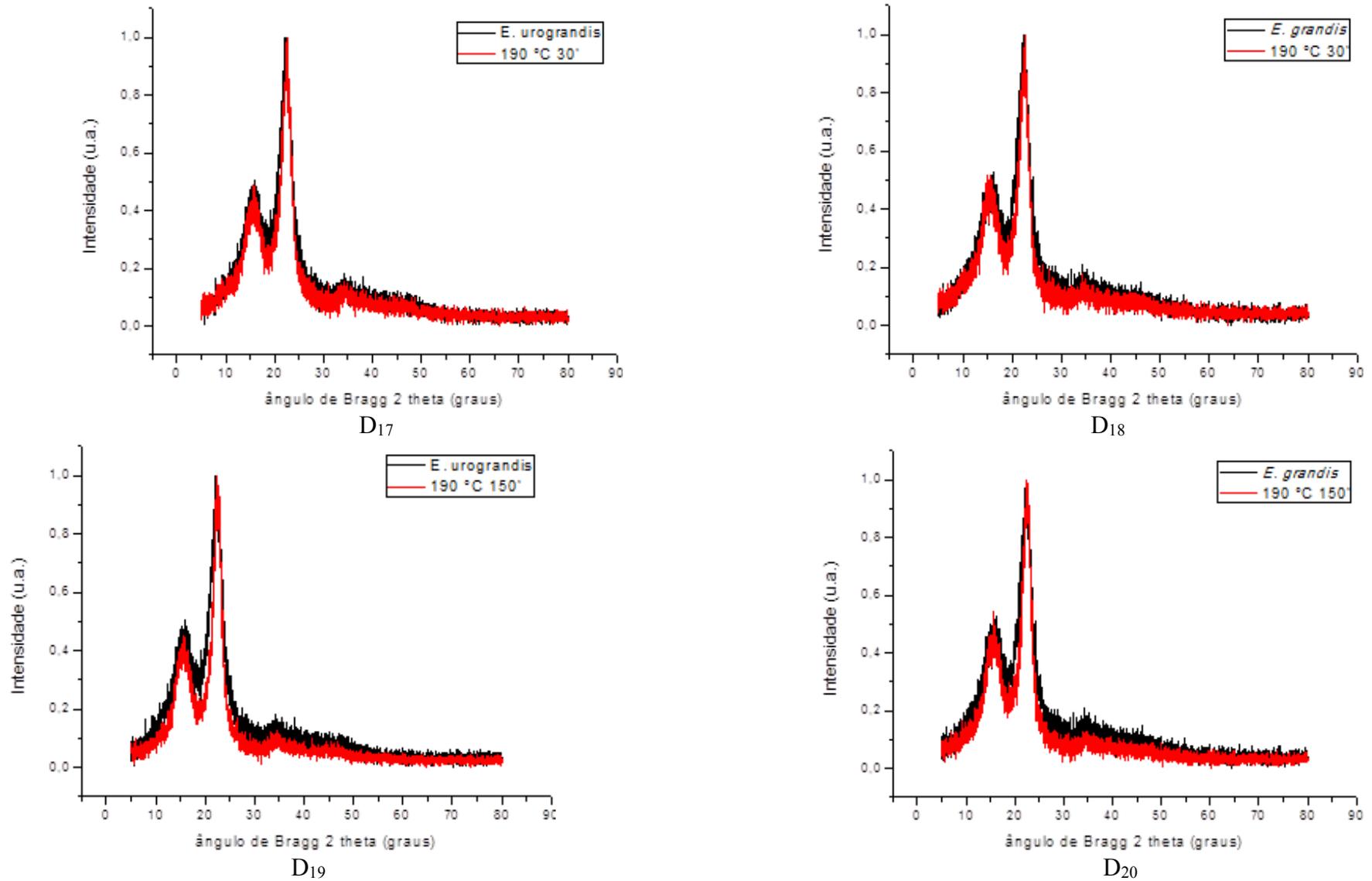


Figura 17 – Difratoogramas da serragem de *E. urograndis* e do *E. grandis*

## 6. CONCLUSÕES

No parâmetro rendimento bruto as variáveis (temperatura e tempo) influenciam no rendimento da auto-hidrólise. Quanto mais energéticas forem as condições de pré-hidrólise maior será a solubilização ocorrida na madeira.

Com a diminuição do teor de lignina da serragem auto-hidrolisada ocorreu um aumento do teor de extrativos. Porém, com o tratamento de auto-hidrólise o teor de lignina foi levemente influenciado.

A junção de hemiceluloses e celulose é chamada holocelulose. Entretanto, após a auto-hidrólise a quantidade do teor de celulose que diminuiu foi inferior à quantidade do teor de hemiceluloses.

Todavia, enquanto o teor de holocelulose e de hemiceluloses diminuiu, notou-se um aumento no índice de cristalinidade. E, comparando os tratamentos entre si, percebeu-se pouca diferença no ICr em alguns intervalos de tempo.

Conclui-se que, a auto-hidrólise da serragem foi bastante efetiva removendo maior parte das hemiceluloses e apenas atacando ligeiramente a lignina e a celulose.

## 7. REFERÊNCIAS

AL-DAJANI, W. W.; TSCHIRNER, U.W. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part I: alkaline extraction. **Tappi Journal**, v. 7, n. 6, p. 3 – 8, 2008.

ALFARO, A. et al. Integral valorization of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) under hydrothermal and pulp processing. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7635-7640, 2010.

ALMEIDA, J. M.; GOMIDE, J. L. Monitoramento da remoção dos constituintes da madeira de Eucalyptus e do consumo de reagentes em processo kraft contínuo modificado. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 32., 1999, São Paulo. **Anais...** . São Paulo: ABTCP, 1999. p. 1 – 16. Disponível em: <[http://www.researchgate.net/profile/Jose\\_Almeida7/publication/265292644\\_MONITORAMENTO\\_DA\\_REMOO\\_DOS\\_CONSTITUINTES\\_DA\\_MADEIRA\\_DE\\_EUCALYPTUS\\_E\\_CONSUMO\\_DE\\_REAGENTES\\_EM\\_PROCESSO\\_KRAFT\\_CONTINUO\\_MODIFICADO\\_-\\_MONITORING\\_WOOD\\_CONSTITUENTS\\_REMOVAL\\_AND\\_ALKALI\\_CONSUMPTION\\_DURING\\_MODIFIED\\_CONTINUOUS\\_PULPING\\_OF\\_EUCALYPTUS\\_WOOD/links/540755300cf2c48563b2abf8.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Jose_Almeida7/publication/265292644_MONITORAMENTO_DA_REMOO_DOS_CONSTITUINTES_DA_MADEIRA_DE_EUCALYPTUS_E_CONSUMO_DE_REAGENTES_EM_PROCESSO_KRAFT_CONTINUO_MODIFICADO_-_MONITORING_WOOD_CONSTITUENTS_REMOVAL_AND_ALKALI_CONSUMPTION_DURING_MODIFIED_CONTINUOUS_PULPING_OF_EUCALYPTUS_WOOD/links/540755300cf2c48563b2abf8.pdf)>. Acesso em: 15 ago. 2015.

ASSIS, T. F. de. Melhoramento genético do eucalipto. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 18, n. 185, p. 32-51, 1996.

AVERY, H. E. **Cinética química y mecanismos de reacción**. Barcelona: Editorial Reverté, 1982.

BAEZA, J.; FREER, J. Chemical characterization of wood and its components. In: HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. 914 p.

Barbosa, L. C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Quim. Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, nov. 2008.

BRACELPA. Relatório Estatístico 2014. Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA), São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>> Acesso em 30 abr. 2015.

CASTRO, J. F. et al. Optimal pretreatment of *Eucalyptus globulus* by hydrothermolysis and alkaline extraction for microbial production of ethanol and xylitol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 5713-5720, mar. 2013.

CHAMBOST, V.; MCNUTT, J.; STUART, P. R. Guided tour: implementing the forest biorefinery (FBR) at existing pulp and paper mills. **Pulp & Paper**, Canadá, v. 109, n. 7, p. 1-9, 2008.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; SANGLARD, M. Extraction of xylans from hardwood chips prior to kraft cooking. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 381-385, jan. 2012.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel**. 2. ed. São Paulo: Departamento de divulgação do IPT, 1988. v. 1: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Review. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, 259-276, march. 2011.

EL HAGE, R. et al. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9321-9329, july. 2010.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1974. 293 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FOELKEL, C. Aspectos práticos e conceituais sobre a fabricação de celulose de mercado do tipo kraft branqueada a partir de madeira de eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2013. Capítulo 31, p. 1 – 370. Disponível em: <eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT31\_ProcessoKraftEucalipto.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2015.

FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M. Processo de pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 40, p. 54-62, ago. 1979.

GARROTE, G. et al. Effects of *Eucalyptus globulus* wood autohydrolysis conditions on the reaction products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 9006-9013, sep. 2007.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Generation of xylose solutions from *Eucalyptus globulus* wood by autohydrolysis-posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 155-164, fev. 2001a.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Manufacture of xylose-based fermentation media from corncobs by posthydrolysis of autohydrolysis liquors. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 95, p. 195-207, july. 2001b.

GARROTE, G.; PARAJÓ, J. C. Non isothermal autohydrolysis of *Eucalyptus* wood. **Wood Science and Technology**, v. 36, p. 111-123, nov. 2002.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129–137, nov. 2005.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de eucalyptus. **O Papel**, v. 3, n. 61, p. 62 – 68, mar. 2000.

GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. **Polymer Degradation and Stability: Science Direct**, Trabzon, Turkey, v. 81, p. 559-564, apr. 2003.

GÜTSCH, J. S.; NOUSIAINEN, T.; SIXTA, H. Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of Eucalyptus globulus wood. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 77-85, jan. 2012.

HAMAGUCHI, M.; CARDOSO, M.; VAKKILAINEN, E. Review. Alternative technologies for biofuels production in kraft pulp mills - Potential and Prospects. **Energies**, v. 5, p. 2288-2309, july. 2012.

INOUE, Hiroyuki et al. Combining hot-compressed water and ball milling pretreatments to improve the efficiency of the enzymatic hydrolysis of eucalyptus. **Biotechnol Biofuels**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-9, 2008. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1186/1754-6834-1-2.

KESHWANI, D. R. Biomass Chemistry. In: CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**. London: Boca Raton, 2010. 505p.

KIM, Y.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R. Enzymatic digestion of liquid hot water pretreated hybrid poplar. **Biotechnol. Prog.**, v. 25, n. 2, p. 340-348, march. 2009.

LAIDER, K. J. **Chemical kinetics**. New York: Harper and Row Publishers, 1987.

LASER, M. et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, v. 81, p. 33-44, 2002.

LIMA, A.F.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Pré-hidrólise da madeira: influência de algumas variáveis. **O Papel**, São Paulo, v. 43, p. 39-50, mar. 1982.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 3, p. 541-550, jul.-set. 2011.

LIMA, U. A. et al. **Processos fermentativos e enzimáticos**: Biotecnologia Industrial. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 3.

MARTIN, C. Biorrefinaria industrial. **O papel**, p. 30-35, mar. 2011. Disponível em <[http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1302090574\\_4ece2ae090be1070c0ede8a778feb526\\_1985635854.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1302090574_4ece2ae090be1070c0ede8a778feb526_1985635854.pdf)> Acesso em 13 jul. 2011.

MCGINNIS, G. D.; SHAFIZADEH, F. Polymorphic structure of cellulose. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition: International fiber science and technology series**. New York, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc, 1991. Cap. 4. p. 153.

MELLO JUNIOR, J. A. **Polpação Kraft e Kraft/AQ da madeira de híbrido de Eucalyptus urograndis destinada à produção de polpa para dissolução**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais Lignocelulósicos) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MENDES, C. V. T. et al. Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept. **Food and bioproducts processing**, v. 87, p. 197-207, june. 2009.

MENDES et al. Extraction of hemicelluloses prior to kraft cooking: a step for an integrated biorefinery in the pulp mil. **O papel**, Technical article, v.72, n. 9, p.79-83, sep. 2011.

PEREIRA, H.; GRAÇA, J.; RODRIGUES, J. C. Wood chemistry in relation to quality. In: BARNETT, J. R.; JERONIMIDIS, G. **Wood quality and its biological basis**. Oxford: Blackwell, 2003. 226p.

POLETTI, M. et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p.148–153, jan. 2012.

RAFQUL, I. S. M. A.; SAKINAH, A. M. M. Design of process parameters for the production of xylose from wood sawdust. **Chemical engineering research and design**, xxx-xxx, dec. 2011.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906p.

RIVAS, B. et al. Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corn cobs. **Enzyme and Microbial. Technology**, v. 31, 431-438, sept. 2002.

RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. et al. Extracting value-added products before pulping: Hemicellulosic ethanol from *Eucalyptus globulus* wood. **Holzforschung**, v. 66, p. 591-599, 2012.

ROMANÍ, A. et al. Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5896-5904, febr. 2011.

ROMANÍ, A. et al. Experimental assessment on the enzymatic hydrolysis of hydrothermally pretreated *Eucalyptus globulus* wood. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 10, p. 4653-4663, 2010.

ROMANÍ, A.; GARROTE, G.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Bioethanol production from hydrothermally pretreated *Eucalyptus globulus* wood. **Bioresour. Technol.**, 101, 8706 -8712, 2010.

ROMANÍ, A.; GARROTE, G.; PARAJÓ, J. C. Bioethanol production from autohydrolyzed *Eucalyptus globulus* by simultaneous saccharification and fermentation operating at high solids loading. **FUEL**, v. 94, p. 305-312, dec. 2012.

RUIZ et al. A importância dos pré-tratamentos no conceito das biorrefinarias. **Boletim Sociedade Portuguesa de biotecnologia**, série 2, n. 3, p. 1645-5878, abr. 2013. Publicação quadrimestral.

SANTOS, R. et al. Produção de polpa kraft a partir de madeira pré-hidrolisada de eucalipto. In: ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 45.; IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 7., São Paulo, 2012. **Proceedings...** . São Paulo: ABTCP, 2012.

SANTIAGO, L. F. F.; CARASCHI, J. C. Processo de pré-hidrólise para madeira de *Eucalyptus urograndis*. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 16., Piracicaba, 2008. Resumos... Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=4483&numeroEdicao=16>>. Acesso em: 17 ago. 2015.

SANTOS, R.; CARASCHI, J. C. Influência da pré-hidrólise na madeira de *Eucalyptus urograndis*. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 17., São Carlos, 2009. Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=1140&numeroEdicao=17>>. Acesso em: 17 ago. 2015.

SAKA, S. Chemical composition and distribution. In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. 914p.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação kraft. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 789-794, 1959.

SILVEIRA, B. I. **Cinética química das reações homogêneas**. São Paulo: Edgar Blücher, 1996.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1993. 293p.

SMITH, A.; CULLINAN, H.; KRISHNAGOPALAN, G. Effect of hot water extraction conditions on the subsequent kraft pulping of pine chips. **TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference**, Portland, Oregon, p. 1-13, August. 2008.

TECHICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI Test Methods-1998-1999**. Atlanta: TAPPI, 1999. CD-ROM.

TESTOVA, L. et al. Autohydrolysis of birch wood. **Holzforschung**, v. 65, p. 535-542, 2011.

TESTOVA, L. et al. Isolation of hemicelluloses from birch wood: distribution of wood components and preliminary trials in dehydration of hemicelluloses. **Lenzinger Berichte**, v. 87, p. 58-65, 2009.

THOMAS, R. J. Wood: Formation and morphology. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition: International fiber Science and technology series**. New York, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc, 1991. Cap. 2. p.44.

TUNC, M. S.; VAN HEININGEN, A. R. P. Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 °C: effect of time. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, 7031-7037, 2008.

VAN HEININGEN, A. Converting a Kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp & Paper**, Canada., v. 107, n. 6, p. 38-43, 2006.

VÁZQUEZ, M. J. et al. Xylooligosaccharides: manufacture and applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 11, 387-393, nov. 2000.

VILA, C. et al. Extracting value from *Eucalyptus* wood before kraft pulping: Effects of hemicelluloses solubilization on pulp properties. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5251-5254, feb. 2011.

WRIGHT, P. J.; WALLIS, A. F. A. Rapid determination of cellulose in plantation eucalypt woods to predict Kraft pulps yields. **Tappi J.**, v.81, n.2, p.126-130, 1988.

YOON, S-H; MACEWAN, K.; VAN HEININGEN, A. **Pre-extraction of southern pine chips with hot water followed by Kraft Cooking**. Orono: University of Maine, Department of Chemical and Biological Engineering, 2006. Disponível em: <<http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/2006/06EPE/Pre-Extraction-of-Southern-Pine-Chips-with-Hot-Water-followed-by-Kraft-Cooking-2006-Engineering-Pu.aspx>>. Acesso em: 27 abr. 2014.