



CLAUDINEI HENRIQUE FERREIRA RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DOS EFEITOS DAS
VARIÁVEIS DE POLPAÇÃO KRAFT E SODA DO *LÍNTER* DE
ALGODÃO**

Itapeva – SP

2017

CLAUDINEI HENRIQUE FERREIRA RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DOS EFEITOS DAS
VARIÁVEIS DE POLPAÇÃO KRAFT E SODA DO *LÍNTER* DE
ALGODÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado na Universidade Estadual “Júlio
de Mesquita Filho” – Câmpus Experimental
de Itapeva, como requisito para conclusão
do curso de Engenharia Industrial
Madeireira.

Orientador: Profº. Dr. José Cláudio Caraschi

Itapeva – SP

2017

R696c Rodrigues, Claudinei Henrique Ferreira.
Caracterização química e estudo dos efeitos das variáveis de polpação Kraft e soda do línter de algodão / Claudinei Henrique Ferreira Rodrigues. -- Itapeva, SP, 2017.
52 f.: il.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Engenharia Industrial Madeireira) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Câmpus Experimental de Itapeva, 2017
Orientador: José Cláudio Caraschi

1. Algodão. 2. Polimerização. 3. Polpação alcalina por sulfato. 4. Polpação alcalina por soda. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Câmpus Experimental de Itapeva. II. Título.

CDD 676



CLAUDINEI HENRIQUE FERREIRA RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DOS EFEITOS DAS
VARIÁVEIS DE POLPAÇÃO KRAFT E SODA DO LÍTER DE
ALGODÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial Madeireira, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

BANCA EXAMINADORA

Orientador:

Prof. Dr. José Cláudio Caraschi
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

2º Examinador:

Profª. Drª. Danielle Goveia
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

3º Examinador:

Prof. Paulo Rossi Bilesky
Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva - FAIT - Itapeva.

Itapeva, 21 de novembro de 2017.

Dedico ao meu pai, Claudinei Israel Rodrigues que de onde estiver, eu sei que está olhando por mim, muito obrigado, pai, pela vida dada, por acreditar em mim, e por estar comigo em todos os momentos, dentro da minha mente e do meu coração, eu te amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, Silvia, por tudo realizado em minha vida, sem sua ajuda, nada disso seria possível, eu te amo mais que tudo.

As minhas irmãs Isabele e Beatriz, pelas horas juntos, e que apesar das brigas, são as coisas mais preciosas que eu tenho na vida.

A minha namorada e companheira Isabelle, por todo amor e carinho, sem falar na paciência e apoio demonstrado em todos os momentos desse trabalho, obrigado por tudo, meu amor, eu te amo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Claudio Caraschi, por esses 5 anos de amizade e trabalho, e por tudo que me foi ensinado.

Ao meu primo e exemplo, Mauri Pedroso de Lima Junior, ou simplesmente, Juninho, meu irmão, por todos os momentos durante a graduação, a amizade e os conselhos.

A alguns membros da minha família, que me ajudaram, ou pelo menos me apoiaram durante a minha graduação, com palavras boas e energias positivas.

Ao meu amigo de longa data, desde o ensino fundamental, até o momento final dessa graduação, e além, André Luis, sem tua amizade provavelmente não conseguiria, você é o cara, irmão.

Aos meus amigos e colegas feitos durante a graduação em Engenharia Industrial Madeireira, Amauri Ribas, Bruno Casagrande, Victor Galvão, Leandro Leite, João Vitor, Patrick Sudário, Claudia Rodrigues e Beatriz Sola, pelas horas e horas intermináveis de estudo, as madrugadas afora, sempre regado a muito café, e a todos os outros colegas de sala, pelo companheirismo nas horas boas e ruins.

A todos os professores do curso, em especial ao professor Gustavo Ventrone, por todo apoio prestado, as horas de risada e as melhores aulas práticas que já tive na vida.

A todo o corpo docente e funcionários da UNESP/Câmpus Experimental de Itapeva.

Ao amigo Paulo Rossi Bilesky, por tudo que me foi ensinado, primeiramente no curso técnico em química, e depois como amigo de laboratório, e pela relevante ajuda no decorrer desse trabalho.

Ao eterno professor Franco, por servir de bom exemplo e me aconselhar em diversos momentos.

À confraria Desconstruir, da ETEC Dr. Demétrio Azevedo Júnior (Escola de Minas), Duda, Luiz Valter, Juliana, Camila, Cris e Paulo, pelos momentos de descontração e risadas, que sem dúvida me ajudaram nessa reta final.

Ao Bibliotecário da ETEC Dr. Demétrio Azevedo Júnior, Luiz Valter Vasconcelos Junior, pelos conhecimentos biblioteconômicos a mim passados, pela amizade e pela ajuda com a formatação desse e de tantos outros trabalhos.

A todo o corpo docente e funcionários da ETEC Dr. Demétrio Azevedo Júnior, minha casa, onde me formei e escola que tanto amo, e por me receberem muito bem novamente, agora como Auxiliar de Docente de Química.

DON'T PANIC

RESUMO

O *línter* de algodão é atualmente um subproduto da indústria algodoeira, sendo a fibra que fica mais próxima a semente do algodão. A não retirada dessa fibra pode causar problemas, principalmente nas máquinas que refazem o plantio das sementes no campo, podendo entupir os bocais de onde saem as sementes. O aproveitamento desse *línter* pode ser uma revolução na agroindústria algodoeira, pois atualmente é visto como um agente que acaba atrapalhando o processo. Em busca de novas fontes de matéria-prima para a produção de celulose, a indústria investe todos os anos em pesquisas nesse setor. As variáveis de polpação, sejam elas kraft ou soda, são muito importantes para saber quais são as condições ideais para conseguir uma matéria-prima de boa qualidade, e com um bom rendimento, com um ótimo retorno financeiro. O grau de polimerização da celulose é um dos principais fatores a serem analisados quando se deseja preparar polpa para dissolução. As condições analisadas nesse estudo foram de álcali ativo variando entre 10%, 12%, 14% e 16% para as polpações soda e kraft, com a diferença apenas na sulfidez para a polpação kraft, alternando entre 15% e 25%, todos em porcentagem volume de solução por volume de licor de cozimento. As condições de polpação se mantiveram inalteradas em 160°C de temperatura máxima, rampa de aquecimento do digestor com duração de 60 minutos e cozimento por 90 minutos, todos numa relação licor:*línter* de 5:1. Os resultados se mostraram satisfatórios devido ao elevado grau de polimerização da polpa celulósica de *línter* de algodão, principalmente as polpas kraft com sulfidez de até 15%, onde o grau de polimerização elevou conforme aumentou-se o álcali ativo.

Palavras-Chave: Grau de polimerização. *Línter* de algodão. Polpação kraft. Polpação soda.

ABSTRACT

Cotton linter is currently a by-product of the cotton industry, the fiber being closest to cotton seed. Failure to remove this fiber can cause problems, especially in machines that redo planting seeds in the field and can clog the nozzles from which the seeds emerge. The use of this linter can be a revolution in the cotton agroindustry, since it is currently seen as an agent that ends up disrupting the process. In search of new sources of raw material for the production of pulp, the industry invests every year in research in this sector. The variables of pulping, be they kraft or soda, are very important to know the ideal conditions to obtain a raw material of good quality, and with a good yield, with a great financial return. The degree of polymerization of the cellulose is one of the main factors to be analyzed when it is desired to prepare pulp for dissolution. The conditions analyzed in this study were of active alkali varying between 10%, 12%, 14% and 16% for the soda and kraft pulp, with the difference only in sulphidity for kraft pulping, alternating between 15% and 25%, all in percentage volume of solution per volume of cooking liquor. The pulping conditions were kept unchanged at 160 ° C maximum temperature, 60-minute digester heating ramp and baking for 90 minutes, all in a 5:1 ratio of liquor:linter. The results were satisfactory due to the self-degree of polymerization of the cotton pulp cellulose, especially the sulphide kraft pulps up to 15%, where the degree of polymerization increased as the active alkali was increased.

Keywords: Cotton *línter*. Degree of polymerization. Kraft pulping. Soda pulping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Algodão <i>Gossypium</i> , da família <i>Malvaceae</i>	16
Figura 2 – Semente do algodão com o línter	17
Figura 3 – Línter de algodão	18
Figura 4 – Estrutura monomérica da glicose	19
Figura 5 – Unidades manoméricas das hemiceluloses.....	20
Figura 6 – Estrutura da lignina de madeiras angiospermas.....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de polpação química	31
Tabela 2 - Condições gerais do processo de polpação.....	32
Tabela 3 - Tabela de conversão de viscosidade intrínseca em viscosidade em centopoise	33
Tabela 4 - Caracterização química do línter de algodão	35
Tabela 5 - Resultados do rendimento das polpações kraft e soda.....	40
Tabela 6 - Teor de sólidos no licor negro	41
Tabela 7 - Teor de cinzas das polpas celulósicas	43
Tabela 8 - Resultados da análise de holocelulose	44
Tabela 9 - Resultados de viscosidade centipoise, viscosidade intrínseca, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 <i>Línter</i> de algodão	16
3.2 Caracterização química	18
3.2.1 Holocelulose	18
3.2.2 Lignina	21
3.2.3 Extrativos	23
3.2.4 Solubilidade em álcali	23
3.3 Polpação química	24
3.4 Celulose solúvel	24
3.5 Viscosidade	25
3.5.1 Viscosidade intrínseca	26
3.5.2 Grau de polimerização	26
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
4.1 Análises químicas do <i>línter in natura</i>	27
4.1.1 Solubilidade em água quente	27
4.1.2 Determinação do teor de extrativos em tolueno/etanol e totais	27
4.1.3 Solubilidade em NaOH 1%	28
4.1.4 Solubilidade em NaOH 5%	28
4.1.5 Lignina Klason e lignina solúvel	29
4.1.6 Determinação do teor de holocelulose	30
4.1.7 Determinação do Teor de cinzas	30
4.2 Polpação kraft e soda	31
4.2.1. Condições gerais do processo polpação	31
4.3 Determinação da viscosidade e massa molar das polpas celulósicas de <i>línter</i>	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Caracterização do <i>línter in natura</i>	35

5.2. Processo de polpação	39
5.2.1 Rendimento	39
5.2.2 Teor de sólidos	41
5.3 Análises da polpa celulósica.....	42
5.3.1 Teor de cinzas.....	42
5.3.2 Holocelulose.....	44
5.3.3 Viscosidade	45
6. CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor de celulose do mundo desde 2012, com uma produção de 18,8 milhões de toneladas em 2016, atrás somente dos Estados Unidos (IBÁ, 2017). Isso se dá pela alta produção de celulose devido à competitividade interna, onde a área já supera 7.000.000 hectares de floresta plantada, e considerando apenas os gêneros de eucalipto e pinus, os mais utilizados para a produção de celulose e papel (SNIF, 2016).

O sucesso mundial da celulose brasileira é dado pela exportação de fibra curta, principalmente do gênero de eucalipto, sendo a exportação da fibra longa de pinus bastante limitado, e, inclusive, bem pouco utilizado no mercado nacional. Apesar da madeira ser a principal matéria-prima para a obtenção de celulose no mundo, outras fontes de fibras vegetais vêm ganhando destaque, já que há um apelo mundial pela preservação das florestas, fazendo com que sejam necessárias à obtenção de fontes alternativas para a produção de produtos. A produção de polpa celulósica de plantas não arbóreas representa hoje de 5% a 7% do total de polpa produzida no mundo. As pesquisas para encontrar e solucionar os problemas de impactos ambientais causados pela indústria de papel e celulose estão progredindo gradativamente, e é nesse contexto que se insere as pesquisas em busca de recursos naturais e sustentáveis e que sejam economicamente viáveis.

Uma das alternativas já conhecidas para a produção de celulose é o algodão. Hoje em dia, uma alíquota de toda a produção nacional de algodão é utilizada na indústria têxtil, devido ao seu alto valor agregado e qualidade das fibras. O deslintamento do algodão consiste na retirada do *lint*, a fibra de maior qualidade e menor número de impurezas, que é a celulose que não precisa ser tratada e vai diretamente para a fabricação de algodões de alta pureza (uso hospitalar) e roupas. O *línter* de algodão é a fibra mais curta encontrada próximo a semente do algodoeiro, e é remanescente do processo de descaroçamento, sendo sua retirada algo muito benéfico para a indústria algodoeira, pois quando a o replantio da semente, se houver muita fibra aderida ao caroço, pode causar problemas no maquinário, ocasionando um problema financeiro, tanto pela manutenção dos equipamentos quando pelo possível valor agregado que essa fibra possa ter.

A caracterização química do *línter* é importante de ser realizada, pois ainda é uma matéria-prima muito pouco utilizada, a qual não há conhecimento o suficiente na literatura, além de ser necessária para definir quais os melhores parâmetros de tratamento químico que a fibra vira a sofrer.

2. OBJETIVOS

O Presente trabalho tem como objetivo de caracterizar quimicamente a matéria-prima “*línter* de algodão”, além de estudar as principais variáveis de polpação para a produção de celulose solúvel, tendo como objetivos específicos:

- A caracterização do *línter* de algodão *in natura* quanto as suas propriedades químicas;
- O efeito da carga de álcali ativo na polpação kraft e soda no rendimento e na qualidade da polpa final;
- O efeito da carga sulfidez nas polpações kraft no rendimento, teor de sólidos e qualidade da polpa final;
- A influência das diferentes condições de polpação kraft e soda no teor de holocelulose, viscosidade centipoise, viscosidade intrínseca e massa molar.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 LÍnter de algodão

O algodão é caracterizado por ser da cor branca, é uma espécie de fibra de celulose que pode ser extraído de algumas espécies do gênero *Gossypium*, e pode ser considerado hoje uma das principais fontes de matéria-prima celulósica no mundo, tendo seu aproveitamento quase que total na indústria têxtil. O algodoeiro é constituído de cerca de 95% de celulose, sendo o restante partes fracionadas de ceras, gorduras, lignina, extrativos e minerais. Pertencendo a família *Malvaceae*, como o representado na Figura 1, pode ter a sua produção em todo o território brasileiro, se adequando aos solos, alternando a sua produção entre produtores familiares e cooperativas agroindustriais, sendo essas com um alto nível tecnológico de plantio, cultivo e extração (SONESSO, 2011).

Figura 1 – Algodão *Gossypium*, da família *Malvaceae*



Fonte: Ferti, c2015

A fibra de algodão fica ligada ao capulho, que é a semente do algodoeiro. A separação dessas fibras das sementes é realizada através de máquinas com serras ou rolos de operação, que operam por fricção, e essa etapa é conhecida como

descaroçamento, sendo a mais importante no processo, pois está relacionada com a produtividade do algodão, tratando do principal objetivo do cultivo, a produção da fibra (MOTA, 2009; CORREA, 1989).

Segundo Mota (2009), após o processo de descaroçamento (Figura 2), as sementes de algodão se encontram cobertas por uma grande quantidade de *línter* que é uma camada fina de fibras curtas, com aproximadamente 3 mm a 12 mm de comprimento, que ficam aderidas ao tegumento, que é a estrutura que envolve e protege a semente, não sendo possível a retirada no processo de descaroçamento do capulho (Figura 3). A quantidade desse *línter* nas sementes de algodão causa um agravante as práticas de beneficiamento, dificultando a fluidez e o volume do processamento durante os processos de replantio.

Figura 2 - Semente do algodão com o línter



Fonte: Autoria própria

Figura 3 Línter de algodão



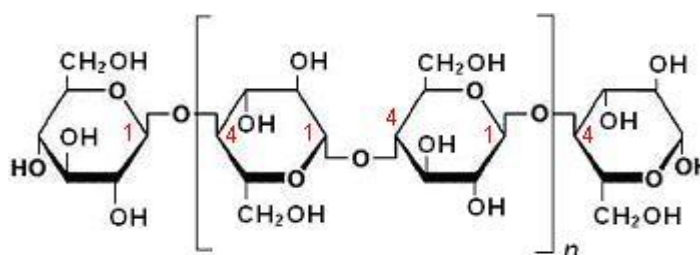
Fonte: Autoria própria

3.2 Caracterização química

3.2.1 Holocelulose

A celulose é um dos compostos mais importantes para a humanidade. Nas plantas, é a principal substância que constitui a sua parede celular, e é a que determina a característica da fibra e permite a sua empregabilidade nas mais variadas opções. A celulose é um polímero natural composta por somente um tipo de monômero, que é a β -D-anidroglucopiranoose (Figura 2), sendo então classificado como um homopolissacarídeo.

Figura 4 – Estrutura monomérica da glicose



Fonte: Souza e Neves [201-]

Segundo Kalia, Kaith e Kaur (2011), a celulose forma o material básico para todas as plantas fibrosas. Sua definição é geralmente aceita como uma condensação polimérica linear contendo β -D-anidroglicopiranosose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas. A estrutura molecular da celulose determina a maior parte das propriedades físicas e químicas. Na molécula completamente estendida, as unidades de cadeia adjacentes são orientadas pelos planos médios no ângulo de 180° uma as outras sendo, então, a unidade repetitiva da celulose é a anidrocetobiose.

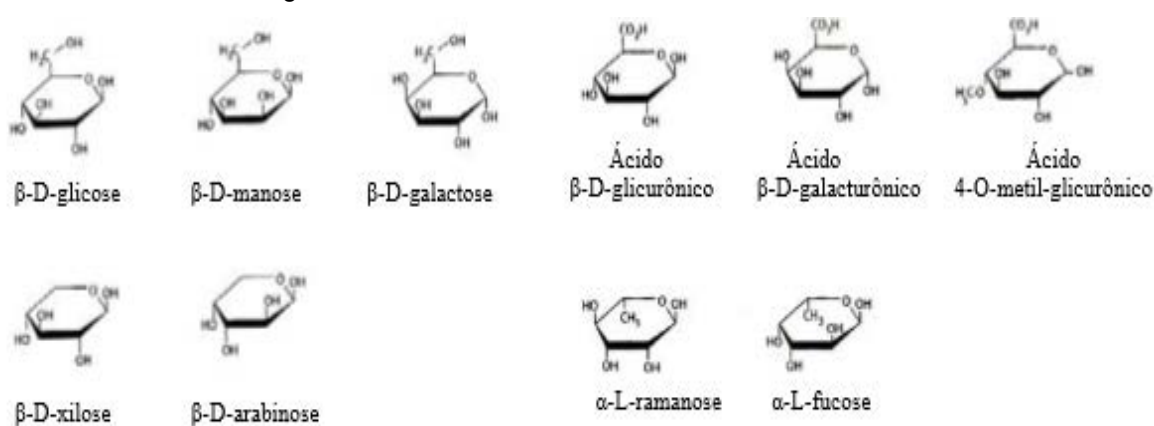
Segundo Sixta (2006), a celulose é um composto de difícil dissolução, resistindo inclusive a álcalis fortes, solventes e ácidos concentrados, transformando a sua remoção em sua forma pura muito difícil e complexa, e isso se dá por ela estar intimamente ligada a lignina e hemiceluloses (para a celulose proveniente de madeira, devido a maior quantidade de lignina, torna-se mais complicada a retirada desses compostos). Sua estrutura forma ligações de hidrogênio intra e intermolecular, fazendo com que a cadeia polimérica tenha a tendência de associar-se as microfibrilas, apresentando regiões cristalinas e amorfas.

A celulose apresenta em sua cadeia polimérica zonas de cristalinidade elevada, podendo constituir entre 55% e 75% da fibra celulósica, sendo, por conta da ordenação dos átomos, mais difícil a penetração por solventes e reagentes químicos, conferindo a celulose uma melhor rigidez, estabilidade dimensional, além de elevada resistência a solvatação, a tração e ao alongamento. Quando as zonas de não ordenação das moléculas são muito presentes, conhecidas estas por serem amorfas, há uma maior suscetibilidade em todas as reações químicas, favorecendo o inchamento, o alongamento e a flexibilidade maior da fibra (FAVARO, 2015).

As hemiceluloses (polioses) são os polissacarídeos mais complexos que a celulose, podendo ser conhecidos também como polioses, são quimicamente heterogêneos, constituído por monossacarídeos ramificados e completamente

amorfo (cadeia polimérica totalmente desalinhada) e com graus de polimerização menores, com, conseqüentemente, baixas massas molares. Dentre as principais hemiceluloses, podemos destacar a pentose (β -D-xilose, β -D arabinose), as hexoses (β -D-glicose, β -D-manose e β -D-galactose), os ácidos urônicos (ácido β -D-glicurônico, ácido 4-O-metil-glicurônico e ácido β -D-galacturônico) e as 6-deoxi-hexoses (α -L-ramanose e α -L-fucose), e estão representadas na Figura 3.

Figura 5 – Unidades manoméricas das hemiceluloses



Fonte: Adaptado de Favaro, 2015

Segundo Sjöström (1993), as hemiceluloses tem uma função muito importante tanto na função estrutural da planta quanto na produção do papel, pois ele age como uma espécie de matriz de suporte para as microfibrilas de celulose, além de ser um estoque de nutrientes e substâncias na parede celular, possuindo então uma função reguladora, estrutural e de controle da expansão celular, e, também, como um facilitador das uniões químicas entre a celulose e a lignina, pois unem-se formando ligações de hidrogênio com os grupos das hidroxilas do carbono-6 das unidades monoméricas das cadeias de celulose e seus oxigênios glicosídicos. Porém, tem sua quantidade variando substancialmente entre os materiais lignocelulósicos.

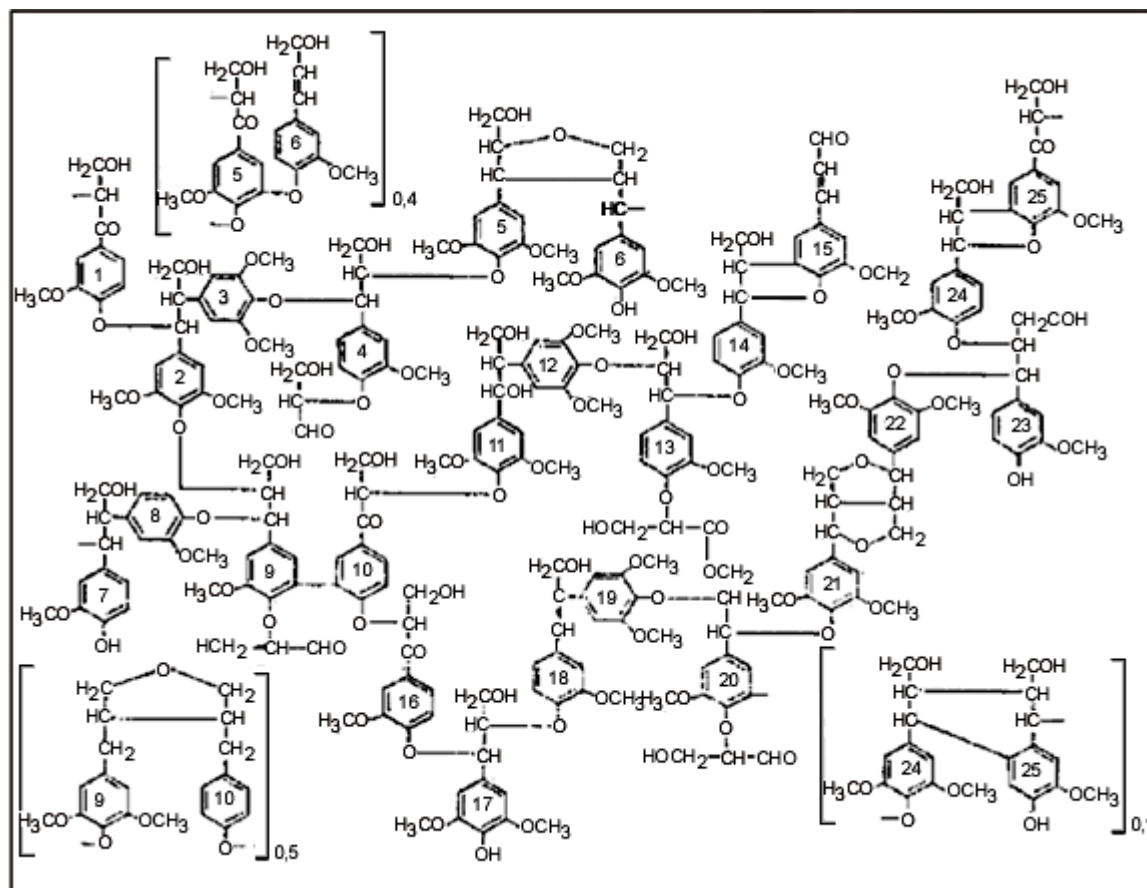
A união da celulose, também conhecida como α -celulose, e as hemiceluloses, forma um composto conhecido teoricamente como holocelulose, sendo esse o composto de maior abundancia nas espécies de madeiras usualmente utilizadas para a produção de celulose e papel.

3.2.2 Lignina

Segundo Sjöström (1993) ao tratar um pedaço de madeira com ácido nítrico concentrado, notou que após a reação sobrou um resíduo sólido fibroso, o qual ele denominou celulose, e após alguns estudos, ficou evidente que esse material fibroso isolado contém outros polissacarídeos além da celulose, esse material dissolvido apresentou um conteúdo maior de carbono que o material fibroso isolado, e foi determinado que isso seria a lignina (vem do latim *lignum*, que significa madeira). Mais tarde, com o desenvolvimento das técnicas de polpação de madeiras, surgiu um maior interesse quanto a lignina e suas reações. Em 1897, Peter Kason estudou a composição dos lignossulfonatos e avançou com a ideia de que a lignina fazia parte dos álcoois coneferilícos e em 1907 ele propôs que a lignina seria uma substância macromolecular.

Segundo Saliba et al. (2001), muitos estudos quanto à lignina e suas reações são estudadas até hoje, e ainda sim muitos pontos permanecem em dúvida, principalmente quanto à sua estrutura, isso porque a estrutura das ligninas é muito grande e complexa, além de diferenciar-se quanto ao vegetal hospedeiro, ou seja, varia de um tipo de planta para outro, podendo variar também dentro das próprias espécies. Por exemplo, ao se analisar a lignina de eucaliptos da mesma espécie e gênero, uma plantada no Brasil e uma plantada em qualquer lugar da Europa, há diferenciação na molécula de lignina, devido aos climas diferentes. Então, a constituição da lignina é muito difícil de ser estabelecida, não somente pela sua complexidade natural, por ser formada por unidade de fenilpropanoides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também por sofrer modificações estruturais durante a sua retirada das paredes celulares. A Figura 4 mostra uma estrutura possível de lignina de madeira angiospermas.

Figura 6 – Estrutura da lignina de madeiras angiospermas



Fonte: Adaptado de Casey (1980 apud SALIBA et al., 2001).

Segundo Barbosa et al. (2008), a lignina é em geral classificada de acordo com a quantidade relativa de monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), que são derivados do álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente, sendo que nas madeiras de eucalipto, a lignina é geralmente formada por unidades de siringila e guaiacila, enquanto nas coníferas é formada por p-hidroxifenila e guaiacila.

As ligações entre fenil-propano e os grupos funcionais conferem a lignina uma estrutura única e complexa. As macromoléculas de lignina também contêm uma variedade de grupos funcionais, impactando intrinsecamente nas suas propriedades.

3.2.3 Extrativos

Os extrativos são os constituintes estranhos na madeira, sendo conhecidos também como componentes acidentais, e são a menor parte dos constituintes das madeiras coníferas e folhosas, podendo apresentar teores relativamente altos em gramíneas (KLOCK, 2014). Os extrativos não pertencem a parede celular nem a lamela média e tem, em sua grande maioria, baixas massas molares, sendo então solúveis em água ou solventes orgânicos. Esses extrativos são conhecidos por influenciarem as características da madeira, fornecendo cor, cheiro, resistência contra agentes xilófagos, diminuir a permeabilidade e a higroscopicidade da madeira e etc. Podem esses serem de diversos tipos, não oferecendo um padrão, como terpenos, terpenóides, compostos alifáticos, graxas e ceras, compostos fenólicos e compostos inorgânicos. Há, entretanto, algumas exceções desse conceito, que são os extrativos não solúveis em água ou solventes orgânicos, como algumas pectinas, amido e alguns minerais. Os extrativos podem ocorrer em maior concentração, de maneira geral, nas cascas e raízes (HILLIS, 1962; KLOCK, 2014; ROSA, 2003; SILVÉRIO, 2008).

No *línter* de algodão, os extrativos podem aparecer com maior proeminência na casca e no caroço, sendo encontrados na forma de ceras e gorduras, que são características da matéria-prima.

3.2.4 Solubilidade em álcali

A solubilidade é um dos parâmetros de relevante importância, pois é indicativo do grau de deterioração do material por fungo ou por calor, luz e oxidação, além de tornar possível conhecer a aptidão da matéria-prima ao apodrecimento ou degradação. Devem ser simuladas condições onde os constituintes desejados da madeira se solubilizem, ou seja, seu comportamento quando a temperatura é elevada, o meio é saturado ou é colocado sob uma carga alta de álcali, e como o material se porta com o aumento progressivo de álcali (KUMABE, 2016; TAPPI, 1998).

3.3 Polpação química

A polpação soda já foi muito utilizada no passado, perdendo espaço posteriormente para a polpação kraft (forte em alemão). O processo de polpação soda usa como agente deslignificante a hidroxila (OH^-) presente no hidróxido de sódio (NaOH), e tem como principal característica a produção de polpas com menores resistências quando comparadas a polpas produzidas pelo processo kraft. Nos dias atuais, a maior parte das polpas produzidas pelo mundo são produzidas pelo processo Kraft, sendo o desenvolvimento desse sido atribuído ao químico alemão Dahl, em 1879. A maior diferenciação entre os processos soda e kraft é a adição de sulfeto de sódio (Na_2S) ao licor de cozimento do processo kraft, enquanto o licor do processo soda é somente a carga alcalina na forma de NaOH .

A polpação se caracteriza na adição da matéria-prima, geralmente madeira, em vasos de pressão, com a adição do licor branco de cozimento, onde se eleva a temperatura e a pressão e o pH interno é mantido acima de 12. Esse processo, principalmente, visa dissolver a parcela de lignina encontrada no cavaco de madeira. O processo kraft tem como resultado uma polpa mais resistente que o processo soda, visto que a adição de Na_2S torna o licor mais seletivo quanto a solubilização de componentes como extrativos e lignina, sendo a celulose o último componente a ser atacado durante o processo, porém, quando há esse ataque, tem-se uma perda de viscosidade considerável e conseqüentemente perda da resistência da fibra, sendo então não aconselhável quando a polpa celulósica tem como destino final a produção de papel, que necessita ter uma resistência maior.

3.4 Celulose solúvel

A celulose solúvel pode ser conhecida também como polpa solúvel, polpa para dissolução, whiskers ou nanocelulose. A celulose soluvel consiste em celulose quase pura, com teores acima de 95% de alfa celulose, que é a parcela mais cristalina do polímero. A celulose altamente purificada constitui-se na principal matéria-prima para a preparação de derivados como: celulose microcristalina, raiom, celulose regenerada, nanocelulose, celulose como carga de reforço em compósitos poliméricos, e de inúmeros outros derivados de celulose, como a carboximetilcelulose,

acetato de celulose, nitrato de celulose, hidroxietilcelulose, metilcelulose e etilcelulose. (CHRISTOV *et al* (1988 *apud* MELLO JUNIOR, 2010))

Segundo Foelkel *et al* (1978 *apud* Costa, 1997), a celulose solúvel pode ser usada como matéria-prima para a fabricação de derivados de celulose, devendo possuir características específicas, como teor de alfa-celulose acima de 93%, teores de lignina menores que 0,1%, pentosanas menores que 5%, extrativos, em tolueno/etanol menores que 0,5%, teor de cinzas menor que 0,2%.

Segundo Chen *et al* (2016), a composição química da matéria-prima é o item fundamental para a seleção do processo de polpação quando visa a produção de polpa solúvel, e o *línter* de algodão, assim como a madeira, são os materiais mais lembrados quando visa-se essa produção. Nos dias atuais, cerca de 10% de toda a polpa para dissolução no mundo é feita de *línter* de algodão, enquanto 85% é de madeira (coníferas e angiospermas), e o restante de outros materiais. A Polpa solúvel de *línter* de algodão é utilizada para a produção de derivados de celulose de alta pureza, como o nitrato de celulose, o acetato de celulose e as de celuloses de alta viscosidade (ésteres de celulose e viscose). A presença de grandes quantidades de hemiceluloses nas polpas solúveis pode ter um efeito negativo nos processos de purificação da polpa. (SIXTA, 2006; Chen *et al*, 2016)

3.5 Viscosidade

Segundo Sixta (2006), os polímeros são mais insolúveis em solventes do que moléculas com baixo peso molecular. Quando os polímeros são dissolvidos, as soluções obtidas passam a apresentar uma alta viscosidade, e o quão mais viscoso ficar essa solução, maior vai ser a cadeia polimérica dissolvida, ou seja, maior o comprimento médio da cadeia das moléculas do polímero. A viscosidade é um parâmetro fácil de ser medido, suas medidas oferecem um meio amplamente aplicável para determinar o grau de polimerização da celulose.

O principal motivo do aumento da viscosidade é que as moléculas grandes, quando dissolvidas, impedem consideravelmente o fluxo de um líquido (sendo esse com uma viscosidade já conhecida). Sixta (2006) explica que quando um líquido está sobre tensão de cisalhamento, ele fluirá de um jeito que fará que ele sofra uma deformação de cisalhamento, e diante esse processo, as moléculas mudam constantemente sua posição em relação aos seus vizinhos, como pessoas em uma

multidão em movimento. As forças de ligação devem ser superadas, e para que isso ocorra, a energia de deformação mecânica aplicada externamente ao corpo líquido é consumida, então, quando novas ligações são formadas, mesmo que temporariamente, há energia liberada sob a forma de energia térmica. Sendo assim, a viscosidade é uma medida de fricção interna, ou seja, acontece dentro da cadeia polimérica (FINKLE, 2011; SIXTA, 2006).

3.5.1 Viscosidade intrínseca

Entre as várias definições de viscosidade de solução, a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é a mais útil por ser diretamente proporcional ao peso molecular. Portanto, o valor da $[\eta]$ de um material ou solução é uma medida indireta do peso molecular do polímero. Fisicamente, a $[\eta]$ descreve a habilidade do polímero em aumentar a viscosidade do solvente na ausência de qualquer interação intermolecular e é determinada usualmente pela comparação das medidas do tempo de escoamento da solução do polímero com o tempo de escoamento do solvente puro num mesmo capilar a uma temperatura constante e previamente estipulada.

Quanto maior a $[\eta]$ maior será o tamanho das cadeias moleculares e maior será a chance de poder trabalhar mecanicamente o polímero de celulose.

3.5.2 Grau de polimerização

O grau de polimerização significa o número de unidades monoméricas da cadeia polimérica, e pode ser calculado para a celulose a partir da determinação de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, por uma relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark, demonstrado na equação (1).

$$GP^{0,905} = 0,75 * [\eta] \quad (1)$$

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se como matéria-prima a fibra de *linter* de algodão (Figura 3) proveniente da empresa Vicunha Rayon Ltda, previamente descaroçada por um processo mecânico de raspagem.

O *linter* de algodão foi lavado três vezes sob água corrente, e deixou-se secar a temperatura ambiente por uma semana, após isso foram guardadas em sacos de polietileno para as posteriores análises.

4.1 Análises químicas do *linter* in natura

4.1.1 Solubilidade em água quente

A solubilidade em água quente foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 207 cm-99 (2002), no qual colocado em um erlenmeyer de 250 mL uma massa de aproximadamente 2,0000 g secas de *linter* de algodão *in natura*, e em seguida adicionou-se 100 mL de água destilada em estado de fervura e colocado em banho termostatzado por 3 horas. Decorrido o tempo, a suspensão foi filtrada em cadinho filtrante nº2 e secos em estufa a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ até massa constante. O cálculo de solubilidade em água quente (S_{Hot}) foi efetuado de acordo com a equação (2).

$$S_{Hot} = \frac{(Massa\ inicial\ de\ amostra - Massa\ final\ após\ solubilizar)}{Massa\ inicial\ da\ amostra} * 100 \quad (2)$$

4.1.2 Determinação do teor de extrativos em tolueno/etanol e totais

O teor de extrativos em solvente orgânico e totais foram realizados de acordo com as normas TAPPI T 257 cm-02 (2002) e T 264 cm-97 (2002).

Primeiramente, pesou-se 1,0000 g da amostra previamente seca em um sache de papel de filtro. Após isso, inseriu-se os pacotes em um extrator do tipo balão sob refluxo por 5 horas, em 150 mL de solução de etanol:tolueno (2:1, V/V); e 1 hora sob 150 mL de água, onde desse primeiro teste, que é a de extrativos em etanol/tolueno, teve algumas amostras retiradas e colocadas para secar em estufa a

105 ± 2°C, até a obtenção de um peso constante; uma parte das amostras permaneceram no extrator onde foram colocadas sob refluxo novamente, por 4 horas, mas somente numa solução de 150 mL de etanol, e após isso, 1 hora com apenas água, sendo o resultado dessa extração os extrativos totais. Depois da extração foi colocado para secar também em estufa a 105 ± 2°C onde foi, posteriormente, pesado. Ambas as análises de extrativos foram calculadas utilizando a equação (3).

$$\% \text{ de extrativos} = \left(\left(\frac{\text{Massa sem extrativos} - \text{Massa com extrativos}}{\text{Massa sem extrativos}} \right) - 1 \right) * 100 \quad (3)$$

4.1.3 Solubilidade em NaOH 1%

A solubilidade em álcali 1% (S1%) foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 212 om-02, onde foi colocado em um béquer aproximadamente 2,0000 g a.s. de *linter* de algodão in natura, e foi adicionado 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio 1%, e repetido o experimento para uma solução de hidróxido de sódio 5%. Após isso, foi coberto o béquer com um vidro de relógio e colocado sob banho termostatizado a 100°C ± 0,2°C por um período de 60 minutos. Após decorrido o tempo, foi filtrado em cadinho filtrante nº2, e lavado com 100 mL de água destilada, e finalizado com 10 mL de ácido acético 10%. Feito o processo, foi colocado os cadinhos para secar em estufa a 103°C ± 2°C por 24 horas, foi retirado, pesado e calculado a solubilidade de acordo com as equação (4).

$$S_{1\% \text{ NaOH}} = \frac{(\text{Massa inicial de amostra} - \text{Massa após solubilizar})}{\text{Massa inicial da amostra}} * 100 \quad (4)$$

4.1.4 Solubilidade em NaOH 5%

A solubilidade em álcali 5% (S5%) foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 235 cm-00, onde foi colocado em um béquer aproximadamente 2,0000 g a.s. de *linter* de algodão in natura, e foi adicionado 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio o 5%. Após isso, foi coberto o béquer com um vidro de relógio e colocado sob banho termostatizado 25°C ± 0,2°C por um período de 60 minutos. Após decorrido o tempo, foi filtrado em cadinho filtrante nº2. Feito o processo, foi colocado os cadinhos

para secar em estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, foi retirado, pesado e calculado a solubilidade de acordo com a equação (5).

$$S_{5\% \text{ NaOH}} = \frac{(\text{Massa inicial de amostra} - \text{Massa após solubilizar})}{\text{Massa inicial da amostra}} * 100 \quad (5)$$

4.1.5 Lignina Klason e lignina solúvel

O teor de lignina foi determinado pelo método denominado lignina Klason (TAPPI T 222 om-02, 2002). Primeiramente foi pesado 300 mg de *línter* de algodão seco e livre de extrativos. A amostra foi hidrolisada em 3 mL de ácido sulfúrico 72% (m/V), em banho-maria por uma hora a temperatura de 30°C . A seguir, o material foi transferido para cápsulas de penicilina de vidro sinterizado no 3e diluído em 84 mL de água destilada, e posteriormente foi fervido sob pressão por uma hora. Após decorrido o tempo, a amostra foi filtrada em cadinho filtrante nº3 previamente tarado. O cadinho foi colocado em estufa a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de massa constante. O teor de lignina insolúvel foi determinado pela relação entre a massa de lignina e a massa inicial da amostra, de acordo com a equação (6).

$$\%Lignina_{\text{Insolúvel}} = \frac{(\text{Massa inicial de amostra} - \text{Massa após a análise})}{\text{Massa inicial da amostra}} * 100 \quad (6)$$

A lignina solúvel foi determinada através da coleta do líquido remanescente no processo de filtração da lignina Klason, onde o licor foi diluído até 250 mL em um balão volumétrico. O líquido foi analisado em um espectrofotômetro de UV-visível, cuja absorvência (A) foi medida em 280 e 215 nm, tendo ácido sulfúrico a 4% como branco, onde a concentração da lignina solúvel foi determinada pela equação (7).

$$(\%)Lignina \text{ solúvel} = \frac{(4,53 * A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (7)$$

O teor de lignina total em porcentagem é determinado pela soma da lignina solúvel com a lignina insolúvel, conforme descrito na equação (8).

$$Lignina\ total = lignina\ insolúvel + lignina\ soluvel \quad (8)$$

4.1.6 Determinação do teor de holocelulose

A determinação do teor de holocelulose em porcentagem foi realizado de acordo com o método do clorito de sódio, onde em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 4,0000 g de *linter* de algodão livre de extrativos e seco, 140 mL de água destilada, 3,0 mL de ácido acético glacial, 3,3 g de clorito de sódio e 4,3 g de acetato de sódio. Tampou-se o recipiente com outro erlenmeyer de 25 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto foi colocado em um banho com água a $70 \pm 2^\circ\text{C}$. A mistura reacional foi mantida sob agitação e após 30 minutos foram adicionados mais 3,0 mL de ácido acético glacial e 3,3 mL de clorito de sódio. Este tratamento foi repetido mais duas vezes. Ao final de 90 minutos, a mistura foi filtrada em um funil de vidro sinterizado nº2 previamente tarado e lavada com água destilada, até o filtrado sair incolor e com pH neutro. A amostra foi seca em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Resfriou-se em dessecador até a obtenção de uma massa constante.), e após isso pôde-se calcular o teor de holocelulose (TH%), conforme a equação (9).

$$TH(\%) = \frac{\text{Massa do linter após o processo} - \text{massa do cadinho filtrante}}{\text{Massa inicial da amostra}} * 100 \quad (9)$$

4.1.7 Determinação do Teor de cinzas

A análise de cinzas do *linter* de algodão *in natura* e das polpas celulósicas obtidas do *linter*, tanto *in natura* quanto após as polpações, foi feita de acordo com a norma TAPPI T 211 om-02 (2002), onde foi pesado 1,0000 g seca do material e colocado em cadinho de porcelana pré-calcinado, levou-se o cadinho a um forno mufla a 525°C por 4 h, a fim de deteriorar todas as matérias orgânicas. Após o processo, os cadinhos foram colocados para esfriar em dessecador, e posteriormente pesados, onde se determinou a porcentagem de cinzas do *linter* de algodão e das polpas celulósicas a partir da equação (10).

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{\text{Massa de cinzas}}{\text{Massa primária pesada}} * 100 \quad (10)$$

4.2 Polpação kraft e soda

As condições de polpação que foram utilizadas foram as seguintes (sendo AA- Álcali Ativo, e S – Sulfidez, e os números subsequentes as cargas em porcentagem):

Tabela 1 - Condições de polpação química

Polpação	Álcali ativo	Sulfidez	Nomenclatura
Kraft	10	15	AA10S15
Kraft	10	25	AA10S25
Kraft	12	15	AA12S15
Kraft	12	25	AA12S25
Kraft	14	15	AA14S15
Kraft	14	25	AA14S25
Kraft	16	15	AA16S15
Kraft	16	25	AA16S25
Soda	10	0	AA10
Soda	12	0	AA12
Soda	14	0	AA14
Soda	16	0	AA16

4.2.1. Condições gerais do processo polpação

Foram realizados os cozimentos soda e kraft do *linter* de algodão nas condições de cozimento pré-estabelecidas. O licor negro da polpação foi recolhido para análise posterior. Os cozimentos kraft e soda foram realizados em digestor rotativo da marca REGMED modelo AU/E-20, com quatro reatores individuais de capacidade para 1,5 litros cada, aquecidos eletricamente e dotados de manômetro e termômetro em cada capsula. As condições gerais empregadas no processo kraft estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições gerais do processo de polpação

Parâmetros	Condição
Massa de <i>linter</i> (g a.s.)	75
Relação licor:<i>linter</i>	5:1
Tempo até a temperatura máxima (min)	60
Tempo de cozimento (min)	90
Temperatura máxima (°C)	160
Álcali ativo (%)	10, 12, 14 e 16
Sulfidez (%)	0, 15 e 25

Após a lavagem da polpa celulósica de *linter* de algodão, foi desaguado em uma centrífuga rotativa até uma consistência de aproximadamente 30%, e em seguida armazenado em sacos plásticos de polietileno. Todos os cozimentos foram realizados com três repetições cada.

Os cozimentos foram analisados de acordo com os seguintes parâmetros e seus respectivos procedimentos:

- **Rendimento total:** O rendimento total da polpação é a relação percentual em massa de polpa celulósica obtida a partir da massa inicial de *linter*.
- **Teor de sólidos e pH do licor:** o licor negro de cozimento foi analisado de acordo com a norma TAPPI T 625 om-85 (1999).

4.3 Determinação da viscosidade e massa molar das polpas celulósicas de *linter*

A viscosidade intrínseca e TAPPI das polpas celulósicas não branqueadas do *linter* de algodão foram determinadas segundo as normas SCAN-C15:62 (1962), TAPPI T 230 om-04 (2004) e ISO/DIS 5351/1 (1980).

As amostras analisadas foram preparadas da seguinte maneira: em um erlenmeyer de 50 mL foram pesados cerca de 0,070 g de polpa celulósica (base seca). A polpa foi agitada durante 10 min em 15 mL de água destilada. Após esse tempo, foi adicionado 15 mL de uma solução de etilenodiamina cúprica (CED), essa solução foi agitada por mais 20 minutos.

Após esse processo, transferiu-se 7,0 mL dessa solução, com o auxílio de uma pipeta graduada, para o viscosímetro tipo Ostwald nº200, imerso em um banho termostatizado à 25°C. Efetuou-se as medidas de tempo de escoamento do solvente e das soluções. A partir dos tempos de escoamento determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}) por meio da equação (11).

$$\eta_{rel} = \frac{t_{sc}}{t_o} \quad (11)$$

onde:

η_{rel} = viscosidade relativa;

t_{sc} = tempo de escoamento da solução, em segundos;

t_o = tempo de escoamento do solvente, em segundos.

Pelos valores de viscosidade relativa obtém-se o produto $\eta_{rel} \times C$, cujos valores são tabelados e junto com a concentração (C em g*cm⁻³) de cada amostra se determinou a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) em cm³ *g⁻¹.

A viscosidade medida em centipoise (cP) está relacionado com os valores da $[\eta]$ que foram obtidos em solução CED 0,5 mol L⁻¹ à 25,0°C, e foram determinados a partir de valores tabelados descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela de conversão de viscosidade intrínseca em viscosidade em centipoise

[η]	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90
300	□	□	□	□	8,1	8,4	8,8	9,2	9,6	10,0
400	10,4	10,8	11,2	11,6	12,0	12,4	12,9	13,4	13,9	14,4
500	14,9	15,5	16,1	16,7	17,3	17,9	18,5	19,2	19,9	20,6
600	21,3	22,1	22,9	23,8	24,7	25,6	26,5	27,5	28,5	29,5
700	30,5	31,6	32,7	33,9	35,1	36,3	37,6	38,9	40,2	41,5
800	42,8	44,2	45,6	47,0	48,4	49,8	51,2	52,6	54,0	55,5
900	57	59	61	63	65	67	69	72	75	78
1000	81	84	87	90	93	97	101	105	109	113
1100	117	122	127	133	139	146	153	161	169	177

Fonte: SCAN-C15:62, 1962

O grau de polimerização médio (GP) foi calculado a partir dos valores de $[\eta]$, por meio da relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark SCAN-C15:62 (1962) que correlaciona GP e $[\eta]$ de amostras de celulose, segundo a equação (1) (ver página 26).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo foram trabalhados com o *línter in natura* e as polpas produzidas nas polpações kraft e soda, nas várias condições de polpação, alterando apenas o álcali ativo e a sulfidez, mantendo a temperatura máxima de cozimento de polpação em 160°C, com rampa de aquecimento com duração de 60 minutos e 90 minutos de cozimento na temperatura máxima.

Os resultados foram distribuídos em subtópicos para melhor entendimento.

5.1 Caracterização do *línter in natura*

Os resultados obtidos para a caracterização do *línter in natura* estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização química do *línter* de algodão

Parâmetro	Média	Desvio Padrão
Holocelulose (%)	92,75	0,246
Alfa-celulose (%)	88,96	0,003
Hemiceluloses (%)	3,79	---
Lignina Solúvel (%)	0,526	0,103
Lignina Insolúvel (%)	7,47	0,55
Lignina total (%)	7,996	---
Extrativos em tolueno:etanol (%)	1,79	0,769
Extrativos totais (%)	3,59	0,542
Solubilidade em água quente (%)	1,22	0,003
Solubilidade em NaOH 1% (%)	3,70	0,005
Solubilidade em NaOH 5% (%)	6,94	0,005
Cinzas (%)	1,58	0,04

O teor de holocelulose para o *línter* de algodão foi de 92,75%, muito superior ao encontrado na polpa celulósica proveniente de madeira, que hoje em dia é usado para fabricação de polpa para dissolução, segundo resultados obtidos por Mello Junior (2010), que estudou a madeira de eucalipto *urograndis*, obteve resultados de 73,13% para os teores de holocelulose, valor abaixo do encontrado no *línter* de

algodão. Quanto aos teores de alfa-celulose e hemiceluloses, o estudo de Mello Junior (2010), obteve valores de 49,78% e 23,35%, respectivamente, o que não é desejado para a fabricação da polpa para dissolução, pois o rendimento final será pouco, visto que de toda a massa de polpa celulósica, somente 49,78% será utilizado, já que para a fabricação de polpa para dissolução, o teor de alfa-celulose é o mais importante. Quando comparamos ao línter de algodão, vimos que a matéria-prima estudada é mais interessante para a fabricação da mesma, já que os teores de alfa-celulose foram de 88,96%, valores mais próximos dos 97% que é o desejado para a produção de polpa solúvel, fazendo que o processo de purificação seja menor, mais barato e com rendimento melhor.

Os teores de lignina foram bons principalmente quando comparados a madeiras, sendo o teor de lignina total encontrado no línter de algodão, consideravelmente menor do encontrado nas espécies de madeira, que pode chegar a ser cerca de 27% no caso do *Pinus elliottii* e 30% para os *Eucalyptus spp*, ou seja, considerando hoje em dia a matéria-prima de maior fornecimento para a indústria de celulose e papel que é a madeira (BILESKEY, 2014; SÁ, 2014).

Quando comparadas com o bambu da espécie *Guadua tagoara*, o línter leva a melhor, pois apresenta cerca de 10 pontos percentuais a menos, que pode causar uma grande economia na indústria, eliminando muito da carga de álcali usadas.

Quando há a presença de grandes quantidades de lignina, as cargas de polpação químicas tendem a ser maiores, afetando negativamente o processo de deslignificação kraft e soda, pois um aumento na carga de álcali provocaria maior degradação e dissolução dos polissacarídeos, causando uma degradação diretamente nas moléculas de celulose, o que ocasiona uma diminuição no rendimento. Porém, quando há pouca lignina na matéria-prima, torna-se sem sentido empregar cargas de álcali muito grandes, pois haverá uma degradação muito maior nas cadeias dos polissacarídeos, então, há o emprego da sulfidez no processo, pois o sulfeto é o agente seletivo, havendo uma maior afinidade com as moléculas de lignina, dissolvendo-as.

Os extrativos são uma parte muito importante da caracterização química de uma matéria-prima para a produção de celulose, isso porque teores muito elevados de extrativos provocam o aumento da carga alcalina necessária na polpação, pois há o consumo de álcali para fazer a solubilização. Sendo assim, é necessário a

caracterização quanto ao teor de extrativos somente antes da polpação química (para o caso do *línter*), visto que após esse processo, os mesmos são solubilizados junto com a lignina, ceras, gorduras e demais constituintes estranhos

Como podemos observar, os valores de extrativos em tolueno/etanol e totais foram muito baixos, isso porque a polpa tem características do algodão, que é uma fibra de celulose altamente pura e com quase que total ausência de extrativos, lignina e compostos estranhos. Os valores com baixo desvio padrão mostram que a análise ocorreu como o esperado, com todos os resultados próximos a média estabelecida. Os extrativos que passaram apenas pelo processo tolueno/etanol não tem retiradas os compostos lipofílicos, e que, analisando os resultados, podemos dizer que pelo menos 1,80% dos extrativos encontrados no *línter* de algodão pertençam a essa classe. Segundo um estudo dirigido por Silvério, et al. (2006), que analisou clones de eucalipto, os extrativos tendem a ser solubilizados somente em dado espaço de tempo, ficando constante depois. Para os clones de eucalipto por eles analisados, os valores médios de extrativos em tolueno etanol foi de 2,7%, um valor baixo, porém ainda alto quando comparado esse parâmetro com o *línter* de algodão. Segundo um estudo realizado por Nascimento et al. (2011), o *línter* de algodão por eles analisado retornou um teor de extrativos totais de $5,59 \pm 3,34$ %, onde os autores falam sobre uma possível influência das cascas e compostos estranhos que possam ser provenientes dos processos de descaroçamento, o que pode ter o mesmo motivo para valores estatisticamente iguais obtidos nesse estudo. Comparando com outras fontes de celulose, o *línter* é consideravelmente melhor, ou seja, durante a polpação alcalina, tratamento químico ou mesmo o branqueamento, tem um baixo consumo de reagentes por esses extrativos. Segundo Bilesky (2014), que estudou espécies do bambu *Guadua Tagoara* nas idades de 1 e 3 anos, obteve os valores de 15,81% e 23,25%, respectivamente, para as idades, isso mostra que outras fontes possíveis de celulose de alta pureza, ou celulose solúvel, tem um aumento no teor de extrativos totais com a maturação, assim como acontece com a madeira, já que a maior parcela dos extrativos encontrados estão nas partes mais “velhas” da madeira, ou seja, naquelas já maturadas, como a casca, a raiz e o cerne. No mesmo estudo, Bilesky ainda encontra para o *Pinus elliotti* de 12 anos de idade, valores de extrativos totais próximos a 5%, o que ainda é consideravelmente maior que o *línter* de algodão.

A Solubilidade é um parâmetro de caracterização química da matéria-prima celulósica, pois visa mostrar como será um possível comportamento da estrutura, ou

seja, intrinsicamente, quando submetidas a condições de polpação alcalina, com alta temperatura, pressão e álcali. As análises de solubilidade em água quente (próximo a temperatura de fervura $\pm 100^{\circ}\text{C}$) visam mostrar como será o comportamento das fibras e dos demais compostos em situações extremas de polpação. Já a solubilidade em álcali, geralmente NaOH, em cargas diferentes, que vão aumentando progressivamente, viram demonstrar como será o comportamento da matéria-prima com o aumento do álcali, principalmente quanto a sua degradação, pois fibras muito degradadas não são interessantes, visto que perdem boa parte das suas características

Segundo Foelkel [201-?], todas as determinações de solubilidade da madeira ou de possíveis matérias primas que passaram por processos químicos de polpação, visam identificar potencialidades de uma matéria-prima fibrosa para a fabricação de celulose e papel. Como os processos mais utilizados nos dias de hoje são o kraft e o soda, ou seja, altos álcalis empregados em conjunto com altas temperaturas, quanto mais partes da matéria-prima solubilizar em água quente ou álcalis de até 5%, significa que haverá uma perda no rendimento da fabricação de celulose. A solubilidade em soda (NaOH), ataca também as cadeias das hemiceluloses se elas forem frágeis, dissolvendo-as, assim como os grupos laterais das cadeias de celulose. Ou seja, teores muito altos de solubilidade não são desejados, pois o rendimento é um dos parâmetros mais buscados pela indústria, mostrando como será o retorno financeiro do valor investido.

Quando comparado a solubilidade em água quente e álcali com outras matérias primas, o *linter* também leva uma vantagem considerável. Bilesky (2014) encontrou valores acima de 34% de solubilidade em álcali para o bambu *Guadua Tagoara* com 3 anos de idade. Quando comparado a madeira de fibra longa, que é a fibra que mais se assemelha a fibra do *linter*, o *Pinus elliottii* com 12 anos de idade apresenta índices de quase 14%, muito alto quando comparado ao *linter* de algodão. Porém, isso se deve novamente a sua estrutura, por ser uma espécie de fibra que não necessita de tratamento, pois provem do algodoeiro, onde o *lint*, a fibra de primeiro corte, já tem qualidades excepcionais, então o *linter* apresenta compostos solubilizados, que pode ser por conta das cascas provenientes dos processos de descaroçamento e raspagem.

Em comparação com o *linter in natura* houve uma perda considerável dos minerais que englobam as cinzas do *linter* de algodão, sendo em sua grande maioria

a sílica, presente na casca da semente do algodoeiro, de onde o *línter* é retirado. Um estudo realizado por Oliveira et al. (2011), onde eles estudaram o gênero *Gossypium Hirsutum* L. em sete genomas diferentes, constatou que todos os valores para cinzas da semente do algodoeiro (capulho) se encontraram entre 3% e 4%, porém, como somente a parte da casca que se solta na raspagem para retirada do *línter* que se encontrava na amostra, esse teor deve ser muito menor para o *línter* in natura, e verificou-se a sua veracidade.

5.2. Processo de polpação

5.2.1 Rendimento

O rendimento é um dos principais fatores na indústria de celulose e papel, como hoje em dia boa parte da celulose produzida vem da madeira, essa acaba por ser o maior custo em toda a cadeia produtiva, e com isso, o conhecimento de como as variáveis dos processos e as modificações da matéria-prima influenciam no rendimento são essenciais para o retorno do investimento.

A porcentagem de rendimento de cada polpação foi feita em triplicata, sendo os valores médios descritos na Tabela 5, as médias, seguido dos desvios padrão da média.

Como podemos notar, todas as polpações retornaram altos índices de rendimento, devido haver menor quantidade de compostos para serem solubilizados no *línter* de algodão. Vale ressaltar que com a impossibilidade de se fazer a depuração do *línter* de algodão, os valores expressos são apenas do rendimento bruto, não havendo rejeitos consideráveis.

Segundo Gomide (1980), apenas 30% do álcali empregado no cozimento kraft é utilizado na solubilização e degradação da lignina, sendo o restante o maior responsável pelo ataque aos polissacarídeos e carboidratos. A utilização demasiada do álcali ativo ocasiona uma elevada carga alcalina no digestor, requerendo grande capacidade dos equipamentos de recuperação do licor negro, o que ocasiona um aumento maior no capital investido, indesejado na indústria.

Tabela 5 - Resultados do rendimento das polpações kraft e soda

Condição de polpação	Rendimento médio (%)	Desvio Padrão
AA10S15	90,15	1,27
AA12S15	71,81*	3,11
AA14S15	97,53	0,81
AA16S15	94,32	4,48
AA10S25	97,41	1,62
AA12S25	96,94	1,72
AA14S25	96,84	-
AA16S25	95,99	3,44
AA10	94,56	1,82
AA12	93,29	1,12
AA14	94,13	3,32
AA16	91,84	2,68

Fonte: Autoria própria, 2017

*Resultado deve ser desconsiderado, pois houve a incidência de erros.

Como visto na Tabela, o maior rendimento foi na condição de AA14S15, seguido da condição AA10S25, e isso pode ser explicado pelo fato do sulfeto ser mais seletivo que a soda, não atacando mais profundamente as cadeias do carboidrato. Foram encontrados duas incoerências nos resultados, a primeira é o rendimento extremamente baixo na condição de AA12S15, com 71,81%, mesmo considerando o desvio padrão de 3,11, ainda é um rendimento extremamente baixo, podendo isso ter ocorrido devido a seleção de uma alíquota com muita casca, ou mesmo erro no processo ou na lavagem da polpa após a polpação, esse valor, então, deve ser desconsiderado, visto que todos os outros valores retornaram ótimos índices de rendimento, todos acima de 90%, o que faz com que seja melhor que a polpação do eucalipto ou do pinus, onde os rendimentos são de aproximadamente 45% a 54% e 40% a 45%, respectivamente.

Segundo Bugajer, Lima e Pinho (1980) que estudaram a otimização do cozimento kraft para madeira de eucalipto, concluíram que a temperatura e o tempo de cozimento influenciam diretamente no rendimento, e como se manteve esses dois

fatores sob rígido controle, não houve influência. No mesmo estudo, os autores constataam que mantendo a mesma porcentagem de sulfidez e aumentando a carga de álcali há um aumento no rendimento, pois acelera a taxa de deslignificação, se a carga de álcali for constante, e o teor de sulfidez aumentar, há também uma maior deslignificação, porém, dado a seletividade que a carga de sulfeto de sódio gera, tem um aumento considerável no rendimento bruto.

Devido a isso, o *línter* pode ser uma ótima alternativa a produção de celulose, principalmente as polpas que visam dissolução, pois não precisa de um branqueamento com cargas muito pesadas por serem fibras de algodão. As polpações se fazem necessárias apenas para solubilização da pouca lignina presente e eliminação das cascas e demais extrativos presentes.

5.2.2 Teor de sólidos

Na madeira, o teor de sólidos é conhecido também como TSS (teor de sólidos solúveis), e eles são compostos por lignina, carboidratos dissolvidos e extrativos. Segundo Longue Junior et al. (2009), a maior parte desse TSS é lignina dissolvida de baixa massa molar. Os resultados estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Teor de sólidos no licor negro

Condição	% teor de sólidos
AA10S15	4,57
AA12S15	4,66
AA14S15	5,62
AA16S15	6,16
AA10S25	6,45
AA12S25	5,79
AA14S25	6,30
AA16S25	6,47
AA10	4,22
AA12	4,43
AA14	5,32
AA16	4,83

Ao analisar os resultados vimos que houve uma diferença relevante entre todas as condições de polpação, sendo o cozimento que gerou mais teor de sólidos foi a com AA16 e S25, que é o cozimento mais agressivo, com um alto teor de álcali e máxima sulfidez dentre as estudadas, isso mostra que houve uma maior dissolução da lignina e de holocelulose. Como podemos notar, o teor de sólidos aumentou gradativamente com o aumento do álcali ativo e da sulfidez, devido a total deslignificação do material e degradação dos carboidratos, como as hemiceluloses, o que é útil quando se visa uma produção de polpa solúvel.

Segundo Santos (2005), é muito importante a quantificação dos teores de sólidos solúveis em licor negro, já que esse parâmetro expressa a quantidade de matéria que será destinada a queima na caldeira de recuperação. Muitas empresas possuem como um limite de produção a capacidade de queima de sólidos na caldeira de recuperação, sendo assim, quanto maior o teor de sólidos, menor a vazão que a caldeira poderá receber para ser queimado, sendo isso então um possível agente limitante na capacidade de produção da celulose.

5.3 Análises da polpa celulósica

5.3.1 Teor de cinzas

Os teores de cinzas das polpas são apresentados na Tabela 7.

Houve uma diminuição nos teores de cinzas após as polpações, o que prova que a polpação, tanto Kraft quanto soda, podem auxiliar na limpeza do *línter* de algodão, retirando cascas e outros resíduos provenientes do manejo e da retirada para uso industrial da fibra de algodão.

As condições que fizeram melhor a limpeza do *línter*, junto com a deslignificação foram as AA12S15 e AA12S25, teores acima dessas condições não retornaram bons índices de solubilização das cinzas entre si, ou seja, acima do álcali ativo de 12% v/v, não houve uma melhora. Como podemos notar também, a sulfidez pouco influenciou nessa etapa, onde quanto mais foi aumentado a carga de sulfidez, maior foi o teor de cinzas, já que o sulfeto de sódio (Na_2S) é um agente que visa atacar os compostos aromáticos das moléculas de lignina, fragmentando-os. Na polpação soda houve uma solubilização considerável dos minerais somente até a carga de 12%

v/v, acima disso pouco solubilizou, onde o desvio padrão mostra uma igualdade percentual ao *linter in natura*, que foi colocado na capsula para polpação.

Tabela 7 - Teor de cinzas das polpas celulósicas

Condição	% de Cinzas	Desvio Padrão
AA10S15	0,33	0,21
AA12S15	0,26	0,1
AA14S15	0,54	0,1
AA16S15	1,77	0,2
AA10S25	0,23	0,12
AA12S25	0,14	0,01
AA14S25	0,47	0,08
AA16S25	0,61	0,07
AA10	0,23	0,06
AA12	0,22	0,05
AA14	1,08	0,58
AA16	1,69	0,75

Fonte: Autoria própria, 2017

Como existem poucos estudos quanto a polpa do *linter* de algodão, comparou-se os resultados dos teores de cinzas aos resultados de polpas provenientes de madeira. Segundo um estudo realizado por Rodrigues e Caraschi (2013), onde se avaliou a qualidade de polpa celulósica proveniente de embalagens cartonadas recicladas, obteve-se um teor de cinzas de 7,17%, muito superior ao encontrado nesse estudo. Segundo um estudo realizado por Sá (2014), os teores de cinzas para os cavacos de *Eucalyptus* spp. em 9 clones diferentes tiveram uma média de 0,23%, teor muito abaixo do encontrado para o *linter in natura*, o que se deve, principalmente, a classificação dos cavacos, já que a maior parte dos sais minerais e sílica se encontra na casca da árvore.

5.3.2 Holocelulose

As análises de holocelulose são uma das mais importantes, justamente pois visa determinar a quantidade de celulose (alfa-celulose e hemiceluloses) que está contida na matéria-prima. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da análise de holocelulose

Holocelulose	Média (%)	Desvio Padrão
AA10S15	90,15	1,27
AA12S15	91,48	1,89
AA14S15	97,63	0,81
AA16S15	94,32	4,48
AA10S25	97,41	1,62
AA12S25	96,94	1,76
AA14S25	96,84	---
AA16S25	95,03	2,11
AA10	90,52	1,51
AA12	90,97	1,47
AA14	89,41	3,12
AA16	84,12	2,83

Os melhores resultados obtidos foram para a condição AA14S15, entretanto, enquanto o valor de sulfidez era com uma carga de 15%, conforme o álcali subiu, a porcentagem de holocelulose encontrada também subiu, o que faz sentido, devido a maior degradação da lignina e compostos estranhos, ficando somente as celuloses e hemiceluloses. Quando aumentamos o álcali para uma carga de 25%, o teor de holocelulose também aumenta, devido a maior seletividade colocada durante a polpação kraft, onde os íons sulfeto entram em contato diretamente com a lignina presente, além dos compostos estranhos, solubilizando-os.

O aumento do álcali há também um aumento da solubilidade das cadeias, e isso é observado ao analisar os resultados da polpação soda, onde com o aumento do álcali houve um decréscimo na solubilidade, devido a solubilização de alguns constituintes dos polissacarídeos, principalmente as cadeias laterais. Apesar da condição AA12 ser superior a condição AA10, estão empatadas estatisticamente.

5.3.3 Viscosidade

A viscosidade é uma medida indireta de resistência da polpa, e por isso, torna-se muito importante quando analisamos as condições de cozimento, pois ela avalia os danos físicos e químicos que a parede celular sofre.

Os resultados para viscosidade centipoise, viscosidade intrínseca, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica, estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de viscosidade centipoise, viscosidade intrínseca, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica

Condição	η (cp)	$[\eta]$ (cm³g⁻¹)	GP	M_v (g g^{mol}⁻¹)
AA10S15	55,29	888,59	1319	213.646
AA12S15	69,61	962,04	1440	219.379
AA14S15	----	1230,69	1890	233.242
AA14S15	----	1230,69	1890	190.699
AA10S25	59,03	910,14	1354	306.188
AA12S25	43,05	801,76	1177	233.670
AA14S25	70,09	963,64	1442	308.611
AA16S25	54,68	885,36	1313	212.787
AA10	46,49	827,49	1219	197.473
AA12	55,88	892,54	1325	214.695
AA14	56,49	896,60	1332	215.775
AA16	57,16	900,83	1339	216.899

[η]: Viscosidade Intrínseca; GP: Grau de polimerização em unidades monoméricas; e M_v: massa molar média viscosimétrica.

Além do rendimento e teores de holocelulose, o grau de polimerização médio é um dos principais fatores para qualificação de polpas celulósicas para dissolução, sendo determinante na escolha do derivado de celulose a ser produzido, podendo ser utilizado também como parâmetro de acompanhamento da degradação das cadeias de celulose que ocorrem durante a polpação e o branqueamento.

Como podemos notar, a viscosidade intrínseca se apresentou maior em condições de álcali maior, o que não faz sentido pois o aumento do álcali ativo deveria solubilizar parte da cadeia polimérica, fazendo com que parte da parede celular sofra uma leve degradação. Isso pode ser explicado pelo fato de que o viscosímetro usado, tipo Oswald-Fenske 200, recomendado para fibra curta (eucalipto), a abertura que deveria ser utilizada para esse procedimento deveria ser entre 400 e 600, para fibra longa (pinus), onde testes determinariam qual é a melhor faixa de viscosímetro.

Foi, então, realizado as análises fazendo uma alteração nas normas, onde deixou-se mais tempo sob agitação constante, passando dos 10 minutos descrito na norma TAPPI T 230 om-05 para 30 minutos, sendo 10 minutos para agitação somente com água deionizada e 20 minutos com o etilenodiamino cúprica.

Somente as condições de AA14S15 e AA16S15 retornaram índices mais altos de viscosidade intrínseca, as demais condições se mantiveram numa margem de erro percentual de 1%, empregando todos os valores.

O Grau de polimerização representa a média de todas as macromoléculas presentes nas polpas analisadas, podemos notar que quando se manteve a sulfidez em 15% e aumentou-se o álcali ativo, houve um aumento no grau de polimerização, devido ao fato da sulfidez ser um fator seletivo na polpação atacando, primordialmente, a lignina e os agentes estranhos, porém, quando analisamos com uma carga de sulfidez de 25%, vemos que passa a ser forte demais a polpação em termos de degradação da celulose, ou seja, conclui-se que até uma sulfidez de 15%v/v ainda é viável para obter-se graus de polimerização maiores, acima disso, começa a ocorrer a degradação do polímero, comprometendo esse fator. Quando a polpação soda, podemos notar que ela manteve um grau de polimerização baixo em comparação com a polpação kraft, pois não tem o agente seletivo na polpação, degradando a cadeia polimérica quase que uniformemente. Caraschi, Campana Filho e Curvelo (1996) obtiveram, para a polpação soda/antraquinona do bagaço de cana os valores de GP de 1080 para polpa não hidrolisada e 1097 para polpa pré-hidrolisada, então podemos dizer que, para polpa para diluição, esses números encontram-se dentro do adequado.

6. CONCLUSÕES

Com isso, conclui-se que:

- O *línter in natura* apresentou bons índices de qualidade química, principalmente dado as qualidades de baixa solubilidade, pouco extrativos e lignina, e um alto teor de holocelulose.
- O *línter* de algodão pode ser uma alternativa viável para a produção de polpa celulósica, porém necessita de mais estudo, visto que as fibras do *línter* comportam-se de maneira diferente das fibras longas de pinus.
- O aumento do álcali e da sulfidez não altera de maneira significativa o rendimento total das polpações, visto que quase todas as polpações retornaram valores acima de 90%, o que já é economicamente viável, quando comparado a polpação de cavacos de madeira.
- O aumento do álcali ativo não influencia diretamente no grau de polimerização da celulose de *línter*, ao contrário da sulfidez, onde se encontra índices melhores em sulfidez até no máximo 15%, acima disso o licor passa a degradar as cadeias poliméricas junto com o álcali ativo, o que não é desejado principalmente quando se deseja polpa para dissolução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, R. H. **Celulose Kraft produzida a partir das madeiras de bracatinga (*Mimosa scabrella*) e eucalipto (*Eucalyptus saligna*) misturadas em diferentes proporções**. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9656**. Determinação de Umidade por Secagem em Estufa. São Paulo, 1986.

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). **Química Nova**, v. 31, p. 2035-2041, 2008.

BILESKY, P. R. **Caracterização química, física e anatômica do bambu *Guadua tagoara* para polpação kraft**. 2014. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

BUGAJER, S.; LIMA, A. F.; PINHO, M. R. R. Otimização do processo de polpação Kraft de eucalipto. **O Papel**, v. 41, n. 2, p. 41-47, 1980.

BUSNARDO, C. A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo Kraft, para produção de celulose**. 1981. 194 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e Caracterização de Polpas para Dissolução Obtidas a Partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 3, p. 24-96, set. 1996.

CAUX, L. S. de et al. Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade. **O Papel**, v. 71, n. 6, p. 43-55, jun. 2010.

CHEN, Chunxia et al. Cellulose (Dissolving Pulp) Manufacturing Processes and properties: A mini review. *Bio Resources*, p.5553-5564, jan. 2016

CHRISTOV, L. P.; AKHTAR, M.; PRIOR, B. A. The potential of bisulfite pulping in dissolving pulp production. *Enzyme and Microbial Technology*, Braunschweig, v.23, p.70-74, 1988.

COMELATO, J. S. **Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose Kraft de eucalipto**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

CORREA, J. R. V. **Algodoeiro, informações básicas para o cultivo**. [S.l.]: EMBRAPA-UEPAE, 1989. p. 20.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela sequência AO(ZQ)P¹. **Revista Arvore**, v.21, n.3, p. 385 - 392, 1997.

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação Kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FERTI. **ICA TRADE EVENT** – San Francisco CA. c2015. Disponível em: <<http://www.ferti.com.br/Eventos>>. Acesso em: 1 jun. 2017.

FINKLE, A. C. **Cellulose – Polycarbonate Nanocomposites**: A novel automotive window alternative. 2011. 176 f. Tese (Doutorado) – Curso de Master of Applied Science in Chemical Engineering (nanotechnology), University of Waterloo, Waterloo, Ontario, 2011.

FOELKEL, C. **Solubilidade da madeira**. [201-]. Disponível em: <<https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjx8t3EzrHXAhVFF5AKHTmiCMIQFggmMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.eucalyptus.com.br%2Ffeucaeexpert%2FPergunta%252055.doc&usg=AOvVaw2i2j75mNYG-gb6WN3MdTcw>>. Acesso em: 8 nov. 2017.

FOELKEL, C. E. B; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M.; Processo de pré-hidrolise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto. Belo Oriente, CENIBRA, 1978, n.p (Série: Pesquisa, 56)

FRAGA, D. G.; SILVA JÚNIOR, F. G. da; GONÇALEZ, J. C. Avaliação da polpação soda de *pinus taeda* com adição de antraquinona. In: CIADICYP – CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, 1., 2002, Campinas. **Anais...** Campinas: CIADICYP, 2002. p. 1-9. Disponível em: <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/13_francides_ciadicy 2002.pdf>. Acesso em: 4 out. 2017.

GOMIDE, J. L.; Antraquinona: um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeiras. **Boletim técnico**, Viçosa, n. 6, 1980, 27 p.

HILLIS, W. E. **Wood extratives and their significance to the pulp and paper industries**. New York: Academic Press, 1962. 513p.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2017**. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em: 015 nov. 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5351**: Pulps – Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution. [Genebra], 1980.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose fibers**: bio and nano polymer composites: green chemistry and technology. India: Springer, 2011. 758 p.

KLOCK, U. **Componentes acidentais da madeira**. Curitiba: [s.n.], 2014. (55 slides, color.).

KLOCK, U. **Química da madeira**. 3.ed. Curitiba: UFPR, 2005. 85 p.

KUMABE, F. J. B. **Caracterização do linter reciclado de algodão**: alternativa sustentável para a produção de celulose. 2016. 47 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2016.

LAMAS, J. C. **Carboximetilquitosanas**: preparação, caracterização e aplicação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2008.

LONGUE JUNIOR, D. et al. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo Kraft. **Scientia Forestalis**, v. 84, n. 37, p. 405-413, dez. 2009.

MELLO JUNIOR, J. A. de. **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) Faculdade de engenharia de Guaratinguetá (FEG), 2010.

MOTA, E. G. da. **Utilização de linter hidrolisado como fonte de energia**. 2009. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2009.

NASCIMENTO, L. D. do et al. Perfil lignocelulósico de Linter de algodão. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34., 2011, [S.I.]. **Anais...** [S.I.]: SBQ, 2011. p. 1-1.

OLIVEIRA, E. N. A. de et al. Composição físico-química de sementes de linhagens de algodoeiro herbáceo cultivadas em regime de sequeiro. **Agropecuária Técnica**, p. 16-20, 2011.

PALMEIRAS, L. P. S. et al. Análise comparativa entre vários métodos de quantificação de hemiceluloses da madeira de eucalipto. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p.1569-1571, jul. 2010.

QUÍMICA NOVA INTERATIVA. **Nitrocelulose**, [C₆H₇O₃(ONO₂)₃]. [201-]. Disponível em: <http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=Rjya4Bms-Eza6Khi_ACjRL86Zf7KatIRHyCfxytKMx1ncrJDjPcaF7TeFp9SaoLyNun8MBMcQCfw0UxBlcTwTA==>. Acesso em: 1 maio 2017.

RODRIGUES, C. H. F.; CARASCHI, J. C. Caracterização de polpa celulósica proveniente de embalagens cartonadas recicladas. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 25., 2013, Itapeva. **Resumos...** Itapeva: Unesp, 2013. p.1.

ROSA, C. A. B. da. **Influência do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* na produção e na qualidade da celulose Kraft**. 2003. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

SÁ, V. A. de. **Influência da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. na deslignificação e na qualidade da polpa Kraft**. 2014. 101 f. Tese– Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

SÁ, V. A. de; ARAUJO, R. H. **Celulose Kraft produzida a partir das madeiras de bracatinga (*Mimosa scabrella*) e eucalipto (*Eucalyptus saligna*) misturadas em diferentes proporções**. 2004. 86 f. Dissertação – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2004.

SALIBA, E. de O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, out. 2001.

SANTOS, S. R. dos. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178 f. Dissertação– Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. SCAN. **Testing committee**. Stockholm, 1989. (SCAN cm38:96).

_____. **SCAN-C15:62: Viscosity of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED)**. Stockholm, Sweden, 1962. 4 p.

SILVA JÚNIOR, F. G. da. **Polpação Kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. 185 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de *Eucalyptus* e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel**. 2008. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Arvore**, Viçosa, MG, v. 30, n. 6, p. 10009-10016, nov. 2006.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. 1316p.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. Espoo, Finland: Academic Press, 1993. 293 p.

SNIF. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS. **Boletim de Recursos Florestais 2016**. 2. ed. Brasília, DF: SNIF, 2016. Disponível em:

<<http://www.florestal.gov.br/documentos/publicacoes/2231-boletim-snif-recursos-florestais-2016/file>>. Acesso em: 28 set. 2017.

SONESSO, M. F. C. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa Kraft**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

SOUZA, Karina Aparecida de Freitas Dias de; NEVES, Valdir Augusto. Polissacarídeos. 201-. Disponível em: <http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carboidratos/polissacarideos.htm>. Acesso em: 24 nov. 2017

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 204 cm-07**: Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi, 2007.

_____. **TAPPI T 203 cm-99**: Alpha, beta- and gamma-cellulose in pulp. Atlanta, USA, 2000.

_____. **TAPPI T 204 cm-97**: Solvent extractives of wood and pulp Atlanta, USA, 2000.

_____. **TAPPI T 207 cm-08**: Water solubility of wood and pulp. Atlanta: TAPPI, 2008.

_____. **TAPPI T 211 om-02**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta: TAPPI, 1993.

_____. **TAPPI T 212 om-98**: One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Atlanta: Tappi, 1998.

_____. **TAPPI T 222 om-02**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta: TAPPI, 2002.

_____. **TAPPI T 230 om-04**: Viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta: TAPPI, 2004.

_____. **TAPPI T 235 cm-00**: Alkali solubility of pulp at 25°C. Atlanta, USA, 2002.

_____. **TAPPI T 257 cm-02**: Sampling and preparing wood for analysis. Atlanta: TAPPI, 2002.

_____. **TAPPI T 264 cm-97**: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: TAPPI, 1997.

_____. **TAPPI T 625 cm-85**: Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor. Atlanta: TAPPI, 1999.

TRAVALINI, A. P. et al. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, v. 77, n. 1, p.73-80, jan. 2016.