

Preparação e Caracterização de Polpas para Dissolução Obtidas a Partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar

José Claudio Caraschi, Sergio P. Campana Filho e Antonio Aprígio S. Curvelo

Resumo: Este trabalho descreve a preparação de polpas para dissolução utilizando-se como matéria-prima fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Este estudo foi realizado através da comparação de dois diferentes processos de polpação, etanol/água e soda/antraquinona. Foi avaliado também o efeito de um pré-tratamento hidrolítico na qualidade das polpas obtidas. As polpas obtidas foram caracterizadas quanto ao rendimento do processo, composição química, grau de cristalinidade e grau de polimerização.

Os resultados obtidos mostraram que a utilização do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de polpas para dissolução é bastante promissora. O uso do processo soda/antraquinona precedido de tratamento hidrolítico produziu a polpa com melhor qualidade. Apesar de produzir polpas com qualidade ligeiramente inferiores, o processo etanol/água dispensa a etapa de pré-hidrólise e poderia também ser empregado para produção de polpas para dissolução.

Palavras-chaves: *Bagaço de cana-de-açúcar, polpação soda/antraquinona, polpação etanol/água, polpa para dissolução, derivados de celulose, α -celulose*

Introdução

A produção de derivados de celulose exige a utilização de polpas com elevado grau de pureza e teores de α -celulose acima de 85%. Essas polpas são denominadas polpas para dissolução e são empregadas para a produção de diferentes derivados de celulose conforme determinado por suas características¹. A fabricação de um determinado produto, bem como sua aplicação final, são também determinadas pelas características da polpa empregada. Embora o algodão e a madeira sejam as matérias-primas utilizadas industrialmente para a produção de polpas para

dissolução, qualquer material lignocelulósico pode, em princípio, ser empregado para esta finalidade.

A cana-de-açúcar é uma cultura extensivamente empregada em nosso país e o bagaço de cana, obtido como subproduto nas usinas de açúcar e álcool, pode ser utilizado para a produção de polpa celulósica, além de outros diferentes produtos químicos². Embora a maior parte do bagaço de cana obtido seja utilizado como combustível nas próprias destilarias, o excedente é ainda bastante significativo (43×10^6 toneladas na safra 94/95)³ e poderia ser empregado para a fabricação de produtos de maior valor agregado.

José Claudio Caraschi, Sergio P. Campana Filho e Antonio Aprígio S. Curvelo, Instituto de Química de São Carlos - USP, CP 870, 13.560-250, São Carlos, SP.

Assim como ocorre com a madeira, o bagaço de cana deve também ser submetido a um processo de polpação química para remoção de lignina. O processo Kraft é empregado industrialmente para a produção de polpas químicas a partir de madeira. Este processo emprega solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Embora a polpação de bagaço de cana possa ser realizada apenas com o hidróxido de sódio, a utilização de quantidades catalíticas de antraquinona leva a uma maior eficiência do processo⁴. A produção industrial de polpas químicas para dissolução por meio do processo Kraft, é usualmente precedida de um pré-tratamento hidrolítico da fibra vegetal para eliminação de polioses. As polpas para dissolução obtidas a partir de madeira apresentam um teor de α -celulose de 38% a 43%² e rendimento global da ordem de 35% a 45%¹.

Além do processos Kraft e Soda, que empregam elevada quantidade de compostos inorgânicos, a polpação de diferentes materiais lignocelulósicos pode também ser realizada pela utilização de solventes orgânicos (processos organossolve)⁵. Estes processos vêm sendo estudados como alternativas complementares aos processos convencionais de polpação, não empregam reagentes inorgânicos nos licores de cozimento e, como consequência, permitem também o aproveitamento de polioses e de lignina⁵. Diferentes solventes orgânicos já foram empregados em processos organossolve de polpação, com destaque especial para os álcoois de baixa massa molecular e outros solventes que possuam temperatura de ebulição menores que a da água. O uso destes solventes implica na utilização de temperaturas e pressões mais elevadas, porém são mais adequados às operações de reciclagem e recuperação das ligninas e polioses^{6,7,8}. Os rendimentos dos processos organossolve alcançam valores similares ou mesmos superiores que os obtidos através dos processos Kraft e Sulfito (para mesmo teor de lignina residual); as polpas obtidas possuem propriedades físicas com valores intermediários aos obtidos nos processos Sulfito e Kraft^{9,10}.

O processo AlcellTM, único processo organossolve que alcançou estágio de produção industrial, com uma produção diária de 15 toneladas de polpa por dia, vem demonstrando a viabilidade da operação comercial dos processos organossolve¹¹. Este processo emprega mistura etanol/água (1:1 / m:m) e opera a temperatura de 195 °C, gerando uma pressão de 400 PSig. Os processos organossolve de polpação

apresentam algumas vantagens marcantes sobre os processos atualmente em operação (Kraft, Sulfito e Soda); sendo as seguintes as mais importantes^{5,11}:

- a) A construção de uma planta de polpação organossolve necessita de relativamente baixo investimento de capital inicial;
- b) Viabilidade de operação em escala de porte médio, permitindo a instalação de pequenas plantas regionais;
- c) Ausência de problemas de poluição ambiental;
- d) Facilidade para recuperação de polioses e de lignina;
- e) As polioses e a lignina recuperadas se apresentam menos degradadas e, uma vez comercializadas contribuem para a viabilidade econômica do processo.

A mistura etanol/água (1:1 / v:v) é uma das mais promissoras, principalmente no Brasil que conta com uma elevada produção de etanol. Nos processos organossolve que operam sem a adição de catalisadores, o ácido acético liberado pela hidrólise de grupos acetilas presentes nas polioses, é o responsável pela necessária acidez do meio reacional.

Este trabalho descreve a preparação de polpas químicas para dissolução a partir de fibras de bagaço de cana-de-açúcar. As polpas foram obtidas empregando-se os processos soda/antraquinona e etanol/água, precedidos ou não de pré-hidrólise. O estudo das diferentes condições experimentais empregadas foi realizado através da análise comparativa das características químicas das polpas obtidas e dos rendimentos dos processos empregados.

Experimental

Matéria-prima

O bagaço de cana-de-açúcar, proveniente da região de São Carlos, foi inicialmente extraído com água a 70 °C durante 60 minutos e em seguida desmedulado por peneiramento via úmida seguido de nova extração com água quente. Após secagem ao ar, foi extraído com cicloexano/etanol 1:1 (v/v) em Soxhlet durante 50 horas.

A pré-hidrólise das fibras de bagaço foi realizada em reator de 20 litros de capacidade na razão de 12 g de água para cada 1 g de bagaço. A reação se estendeu por 30 minutos à temperatura de 160 °C, sob pressão. Decorrido esse tempo, o bagaço pré-hidrolisado foi lavado abundantemente com água morna e seco ao ar.

As fibras de bagaço de cana obtidas sem o tratamento de pré-hidrólise (BD) e pré-hidrolisadas (BH) foram caracterizadas segundo normas padrão da ABTCP e TAPPI^{12,13}.

Polpações

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar obtidas sem o tratamento de pré-hidrólise (BD) e pré-hidrolisadas (BH) foram submetidas as polpações soda/antraquinona e etanol/água nas condições experimentais descritas a seguir:

*Processo Soda/Antraquinona*¹⁴: composição do licor: 16% de alcali ativo (Na₂O), 0.15% antraquinona; razão licor/bagaço: 13:1 (m/m). Foi realizado em reator de aço inoxidável de 1000 mL de capacidade a temperatura de 160 °C, sob pressão, durante 60 minutos (exclusivo o tempo para atingir a temperatura de polpação). A seguir a polpa foi filtrada, extraída com água quente (90 °C) por 90 minutos, lavada com água destilada até a neutralidade e seca ao ar à temperatura ambiente.

*Processo Etanol/Água*¹⁵: composição do licor: etanol/água (1:1/v:v); razão licor/bagaço: 11:1 (m/m). Foi realizado em reator de aço inoxidável de 1000 ml de capacidade a temperatura de 190 °C, sob pressão, durante 60 minutos (exclusivo o tempo para atingir a temperatura de polpação). A polpa foi filtrada, extraída com etanol e depois com água quente (90 °C) por 90 minutos, lavada com água destilada até neutralidade e seca ao ar a temperatura ambiente.

As polpas brutas obtidas nos dois processos foram branqueadas pelo processo clorito de sódio¹⁶, seguido de extração com hidróxido de sódio 0.1 M, durante 90 minutos.

Caracterizações das Polpas

As polpas brutas e branqueadas foram caracterizadas por análises efetuadas segundo as normas ABTCP e TAPPI^{12,13}. Foram realizadas as seguintes determinações: teor de umidade; teor de cinzas; conteúdo de lignina residual; holocelulose; celulose; polioses e α -celulose. O grau de polimerização das polpas foi determinado por viscosimetria capilar em solução de cuoxam (norma padrão SCAN)¹⁷ e a cristalinidade das amostras (moídas e peneiradas) foi determinada a partir de difratogramas de raios X em Difratômetro Rigaku, utilizando-se condições descritas na literatura¹⁸.

Resultados e Discussão

O bagaço de cana-de-açúcar empregado neste trabalho foi inicialmente submetido a um processo de pré-extração para remoção de compostos solúveis em meio aquoso e orgânico e a seguir pré-hidrolisado para remoção de polioses (hemiceluloses). O rendimento obtido na etapa de pré-hidrólise foi de 76,6% e as consequências deste tratamento sobre as características das fibras de bagaço estão apresentadas na Tabela 1. Os resultados das análises de caracterização das fibras de bagaço desmedulado submetido (BH) ou não à pré-hidrólise (BD) indicam que este tratamento elimina fração substancial (cerca de 60%) das polioses inicialmente presentes. A pré-hidrólise é muito importante pois a presença de polioses resulta em polpa para dissolução de baixa qualidade, de fato, as polioses podem ser consideradas impurezas da polpa celulósica, provocando queda de rendimento e levando à obtenção de produtos indesejáveis nas etapas de derivatização da celulose.

Além de enriquecer a matéria-prima no que diz respeito ao teor de celulose, com a conseqüente melhoria na qualidade da polpa destinada à produção de derivados, a eliminação de polioses na etapa de pré-hidrólise resulta em aumento de cristalinidade. Nas determinações de grau de cristalinidade a partir dos difratogramas de raios X é necessário distinguir os sinais devido às regiões cristalinas do "background" atribuído às porções amorfas das amostras. A partir dessa distinção é definida uma linha de base para a

Tabela 1. Análise química e grau de cristalinidade do bagaço não pré-hidrolisado (BD) e pré-hidrolisado (BH).

Resultados Analíticos (%)	BAGAÇO	
	BD	BH
Solúveis em água quente	6.8	—
Solúveis em cicloexano/etanol*	8.1	—
Solúveis em NaOH 1%*	25.2	28.5
Cinzas *	0.4	0.4
Lignina Klason insolúvel*	22.3	25.9
Lignina Klason solúvel*	1.0	1.2
Lignina Klason Total*	23.3	27.1
Holocelulose*	76.5	73.6
Celulose*	51.0	63.6
Polioses*	27.0	10.5
Grau de Cristalinidade	51.0	67.8

* em relação ao bagaço livre de umidade e de extrativos.

determinação da intensidade dos sinais e o grau de cristalinidade é determinado através de:

$$I_{cr} = \frac{[I(22^\circ-23^\circ) - I(18^\circ)]}{I(22^\circ-23^\circ)} \times 100$$

onde:

I_{cr} = índice ou grau de cristalinidade;

$I(22^\circ-23^\circ)$ = intensidade do sinal em $2\theta = 22^\circ - 23^\circ$, atribuído às regiões cristalinas;

$I(18^\circ)$ = intensidade do sinal em $2\theta = 18^\circ$, atribuído às regiões amorfas.

Portanto, o sinal relativo às regiões amorfas deve ser subtraído daquele devido às regiões cristalinas e, no caso das amostras pré-hidrolisadas, o aumento do grau de cristalinidade é consequência da eliminação das polioses, que são substâncias amorfas.

Os rendimentos obtidos nas polpações de bagaço não hidrolisado (BD) e pré-hidrolisado (BH), bem como os dados de caracterização das respectivas polpas não branqueadas, são mostrados na Tabela 2.

A polpação do bagaço de cana não pré-hidrolisado pelo processo etanol/água levou a um rendimento em polpa ligeiramente maior quanto comparado ao processo soda/antraquinona; entretanto, a polpação etanol/água do bagaço hidrolisado levou a rendimentos de polpa bem inferiores aos obtidos quanto do emprego do processo soda/antraquinona. Os diferentes rendimentos de polpa obtidos nas polpações realizadas podem ser melhor compreendidos a partir das diferenças intrínsecas dos processos empregados e das matérias-primas utilizadas. A polpação etanol/água se desenvolve em meio ácido e leva a uma maior degradação de polisacarídeos (com consequente solubilização) quanto

comparada ao processo soda/antraquinona. A deslignificação por sua vez, é ligeiramente mais eficiente no processo soda/antraquinona. Como consequência, as polpas obtidas a partir da polpação etanol/água do bagaço não pré-hidrolisado apresentam maior teor de lignina residual e menor teor de polioses. Estes dois efeitos praticamente se cancelam e os rendimentos de polpa obtidos são muito semelhantes. A remoção de polioses na etapa de pré-hidrólise dirige os efeitos do meio ácido (no processo etanol/água) ao material lignocelulósico como um todo, provocando uma maior solubilização deste material, e consequentemente, um menor rendimento de polpa.

A cristalinidade das polpas obtidas é afetada diretamente pela quantidade de lignina residual e de polioses existentes nas mesmas. As polpas obtidas pelo processo soda/antraquinona apresentam maior cristalinidade pois possuem menor conteúdo de lignina residual e entre estas, a polpa obtida a partir do bagaço pré-hidrolisado é a mais cristalina por apresentar menor quantidade de polioses.

As polpas foram branqueadas através de tratamento com clorito de sódio seguido de extração alcalina com hidróxido de sódio 0.1 M. Esta etapa é necessária para promover a completa deslignificação das polpas e é indispensável quando se deseja a obtenção de polpas adequadas à preparação de derivados de celulose. Os dados de caracterização das polpas branqueadas estão apresentados na Tabela 3.

A etapa de branqueamento produziu polpas praticamente isentas de lignina; o número Micro Kappa encontrado (1.2 - 1.3) corresponde a teores de lignina inferiores a 0.3%. A eliminação quase completa de lignina, que é uma substância amorfa, leva a um aumento do grau de cristalinidade das polpas após o

Tabela 2. Rendimentos dos processos de polpação e características das polpas não branqueadas de bagaço não hidrolisado (BD) e pré-hidrolisado(BH).

Resultados Analíticos (%)	Polpas Celulósicas			
	Etanol/Água		Soda/AQ	
	BD	BH	BD	BH
Rendimento de Polpa	53.8	39.5	51.0	55.7
Cinzas	0.4	0.5	0.2	0.4
Lignina Klason Insolúvel	5.9	5.2	1.0	2.4
Número Kappa	27.5	25.1	6.2	10.5
Holocelulose	91.6	93.0	99.1	95.0
Celulose	82.8	88.0	79.6	89.3
Polioses	7.6	4.4	18.0	4.8
Grau de Cristalinidade	70.5	68.4	72.5	78.5

Tabela 3. Rendimentos e características das polpas branqueadas de bagaço não hidrolisado (BD) e pré-hidrolisado(BH).

Resultados Analíticos (%)	Polpas Branqueadas			
	Etanol/Água		Soda/AQ	
	BD	BH	BD	BH
Rendimento de Polpa*	49.3	28.1	50.5	40.3
Cinzas	0.6	0.5	0.2	0.4
Número Micro Kappa	1.3	1.2	1.2	1.2
Polioses	8.3	4.7	18.2	5.0
Celulose	90.4	94.6	80.3	94.6
α -Celulose	84.8	80.9	78.3	90.6
Grau de Cristalinidade	78.2	73.1	72.5	80.6

*em relação a matéria-prima inicial (bagaço desmedulado livre de extrativos).

branqueamento. Esse aumento é maior para as polpas obtidas pelo processo etanol/água, uma vez que estas polpas apresentavam uma maior quantidade de lignina. Os rendimentos acumulados obtidos para as polpas produzidas a partir de bagaço não pré-hidrolisado são superiores aos demais, porém a qualidade das polpas, medida pelo teor de celulose, é inferior quanto comparada com as polpas obtidas a partir de bagaço pré-hidrolisado. A análise destes dois parâmetros indica que a polpa obtida pelo processo soda/antraquinona aplicado ao bagaço pré-hidrolisado é a de melhor qualidade.

Além do rendimento e do teor de α -celulose, o grau de polimerização médio (DP) das polpas é um outro fator muito importante para a qualificação das polpas químicas para dissolução. O grau de polimerização médio (DP) é determinante na escolha do derivado de celulose a ser produzido a partir das polpas para dissolução; adicionalmente, pode ainda ser utilizado como parâmetro de acompanhamento da degradação das cadeias de celulose, ocorrida durante as etapas de polpação e branqueamento.

O grau de polimerização médio, DP, pode ser calculado a partir da determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, através da relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark¹⁷:

$$DP^{0.905} = 0.75 \cdot [\eta]$$

A viscosidade é determinada utilizando-se viscosímetros capilares, através das medidas dos tempos de escoamento da polpa dissolvida em solvente complexante (p.ex. Cuoxam) e do solvente. Uma vez determinada a viscosidade intrínseca, o emprego da relação citada acima, fornece o valor do grau médio de polimerização da celulose, uma medida da degradação das cadeias no processo de polpação.

Tabela 4. Viscosidade e Grau de Polimerização das polpas branqueadas de bagaço não hidrolisado (BD) e pré-hidrolisado (BH).

	Polpas Químicas de Dissolução			
	Etanol/Água		Soda/AQ	
	BD	BH	BD	BH
	POLPAS NÃO BRANQUEADAS			
$[\eta]$ (mL/g)	655	296	742	752
DP	941	391	1080	1097
	POLPAS BRANQUEADAS			
$[\eta]$ (mL/g)	475	321	508	562
DP	660	428	711	795

A Tabela 4 apresenta os valores de viscosidade intrínseca e correspondentes graus de polimerização das polpas obtidas a partir do bagaço não hidrolisado (BD) e pré-hidrolisado (BH), antes e depois da etapa de branqueamento.

As polpas obtidas pelo processo soda/antraquinona apresentam valores de grau de polimerização maiores que os obtidos pelo processo etanol/água, tanto para o bagaço não hidrolisado quanto pré-hidrolisado. Este resultado é de certa forma esperado considerando-se que o meio ácido leva a uma maior degradação das cadeias de polissacarídeos. O valor do grau de polimerização determinado por viscosidade representa uma média entre todas as macromoléculas presentes na polpas analisadas. Desta forma, o efeito do pré-tratamento hidrolítico deve ser analisado levando em consideração que a remoção de polioses provoca uma elevação no valor médio do grau de polimerização, enquanto que a degradação parcial de celulose produz uma diminuição deste valor médio. Este efeito de compensação não é observado nas polpas obtidas pelo processo etanol/água devido à elevada solubilização de polioses inerente a este processo. A etapa de branqueamento tem efeito deletério sobre as cadeias celulósicas, como pode ser constatado pelos valores inferiores de grau de polimerização das polpas branqueadas. O reagente empregado na etapa de branqueamento leva à oxidação preferencial da lignina e os produtos oxidados são removidos na extração alcalina posterior. A pouca seletividade do branqueamento leva também à oxidação e conseqüente degradação de polissacarídeos, resultando numa diminuição do grau de polimerização das polpas.

Conclusões

Os dois processos de polpação empregados neste trabalho possuem características bem diferenciadas em relação a solubilização de polioses e lignina. O processo etanol/água é menos seletivo pois a remoção de lignina é acompanhada por uma solubilização acentuada de polioses. O processo soda/antraquinona é mais eficiente na remoção de lignina e solubiliza menor quantidade de polioses. Como resultado deste comportamento diferenciado, o processo etanol/água leva a um maior rendimento e as polpas obtidas apresentam um maior conteúdo de lignina residual e menor conteúdo de polioses. A etapa de pré-hidrólise é desta forma muito importante para a

obtenção de polpas para dissolução quando é empregado o processo soda/antraquinona. A maior remoção de polioses, característica da polpação etanol/água, torna desnecessária para este caso a etapa de pré-hidrólise. De fato, a combinação da etapa de pré-hidrólise com a polpação etanol/água produziu a polpa com piores características. A diferente composição química das polpas obtidas exigiria uma etapa de branqueamento também diferenciada. A utilização de um mesmo procedimento durante o branqueamento levou a uma maior degradação de polissacarídeos nas polpas que apresentavam um menor conteúdo de lignina residual (polpas soda/antraquinona).

A utilização de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, considerando-se apenas a etapa de produção das polpas para dissolução, mostra-se bastante promissora. Uma melhor avaliação será somente possível a partir da análise de derivados de celulose obtidos a partir dessa matéria-prima. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que, nas condições experimentais empregadas, a utilização conjunta da etapa de pré-hidrólise e polpação soda/antraquinona é a que produz polpas para dissolução com melhor qualidade. A polpa produzida pelo processo etanol/água, sem a etapa de pré-hidrólise, também poderá encontrar um espaço de aplicação; principalmente se forem considerados o maior rendimento global produzido e a possibilidade de recuperação da lignina a partir dos licores de cozimento.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado do estudante J. C. Caraschi.

Referências Bibliográficas

1. Fengel, D.; Wegener, G. - "Wood: Chemistry, Ultrastructure Reactions", Walter de Gruyter, Berlin/New York (1984).
2. Paturau, J.M. - "By Products of Sugar Cane bagasse", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam/London/New York, Part II (1969).
3. Avaliação da evolução da safra 94/95. Posição em 28/02/95. AIAA - SIAESP - SIFAESp. São Paulo, (1995).
4. Saad, S.M.; Nada, A.M.A.; Ibrahim, A.A.; Tawfik, H. - *Holzforchung*, 42, 67-69 (1988).
5. Curvelo, A.A.S.; DE Groote, R.A.M.C. - "Processos Organossolve de Polpação", São Carlos, Universidade de São Paulo, 46p., (1992), (Monografia).
6. Sarkanen, K.V. - *Tappi Journal*, 215-219 (1990).
7. Aziz, S.; Sarkanen, K.V. - *Tappi Journal*, 169-175 (1989).
8. McDonough, T.J. - *Tappi Journal*, 186-193 (1993).
9. Johansson, A.; Aaltonen, O.; Ylinen, P. - *Biomass* 13, 45-65 (1987).
10. Pasner, L.; Cho, H.J. - *Tappi Journal*, 135-142 (1989).
11. Pye, E.K.; Lora, J.L. - *Tappi Journal*, 113-118 (1991).
12. ABTCP - Normas da Associação Bras. Técnica de Celulose e Papel. São. Paulo - Brasil.
13. TAPPI STANDARDS - Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, Estados Unidos.
14. Campana F^o, S.P.; Curvelo, A.A.S.; Caraschi, J.C. - *J. Braz. Assoc. Advanc. Sci.*, 45(1), 42-45 (1993).
15. Curvelo, A.A.S.; Pereira, R.; The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, June/1995, Finland, Proceedings, vol II, 504p., 473-478.
16. Browing, B.L. - "The Chemistry of Wood", Intersci. Publ., New York, p.574 (1963).
17. SCAN-C15:62 - Scandinavian Pulp, Paper and Board - Viscosity of Cellulose in Cupric-ethylenediamine Solution (CED), 1962.
18. Hermans, P.H.; Weidinger, A - *J. Polymer Sci*, IV, 135-144 (1949).