

PHILLIPE DE SOUZA ÁVILA

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO ALCALINA E HIDRÓLISE
ENZIMÁTICA PARA PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL GRAU ACETATO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

A958e
2016 Ávila, Phillipe de Souza, 1990-
Estudo dos processos de extração alcalina e hidrólise
enzimática para produção de polpa solúvel grau acetato /
Phillipe de Souza Ávila. - Viçosa, MG, 2016.
xiii, 41f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Jorge Luiz Colodette.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f.38-41.

1. Polpa celulósica - Processos químicos.
2. Branqueamento. 3. Hemicelulose. 4. Hidrólise.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em
Tecnologia de Celulose e Papel. II. Título.

CDD 22. ed. 634.98631

PHILLIPE DE SOUZA ÁVILA

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO ALCALINA E HIDRÓLISE
ENZIMÁTICA PARA PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL GRAU ACETATO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 15 de Fevereiro de 2016

Fernando José Borges Gomes
(Coorientador)

Marcela Freitas Andrade

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tenho e tudo que sou.

Aos meus pais, Gilmar e Sandra, e ao meu irmão, Raphael, pela amor e apoio incondicional durante toda minha vida.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação e amizade no decorrer deste trabalho e pela oportunidade ímpar de crescimento profissional e acadêmico.

Ao Fernando Gomes e Marcela Andrade pela atenção e conselhos durante a pós-graduação.

Aos professores José Lívio Gomide (in memoriam), Rubens Chaves de Oliveira e Claudio Mudado Silva pelos conhecimentos, que muito contribuiu para meu crescimento profissional e acadêmico.

Aos funcionários, estagiários e alunos do Laboratório de Celulose e Papel, em especial aos amigos Adriana, Renato, Júlia, Sandra, Janaína, Larisse, Valéria, Carolina, Fernanda, Daniela, Carlinhos e Tiago pelo apoio e pelas conversas.

Aos meus grandes amigos Layla, Gabriela, Diego, e Felipe pelo companheirismo e apoio.

Aos demais amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para meu crescimento. Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Estrutura da Celulose.....	3
2.1.1. Estrutura Química da Celulose	3
2.1.2. Estrutura Cristalina da Celulose	4
2.1.3. Estrutura Supramolecular.....	5
2.2. Reatividade da Celulose	5
2.3. Derivatização da Celulose	7
2.4. Polpa solúvel	7
2.5. Acetato de celulose.....	9
2.6. Pré-hidrólise	10
2.7. Extração alcalina.....	11
2.8. Hidrólise enzimática	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1. Materiais	14
3.2. Método.....	14
3.2.1. Determinação da atividade enzimática	14
3.2.2. Estudo do estágio de extração alcalina	14
3.2.3. Estudo do estágio enzimático.....	15
3.2.4. Produção de polpa grau acetato	15
3.2.4.1. Pré-hidrólise Kraft e Polpação	16

3.2.4.2.	Branqueamento da polpa	16
3.2.4.3.	Tratamento alcalino e enzimático	17
3.2.5.	Análises químicas e estruturais	17
4.	RESULTADOS	19
4.1.	Determinação da atividade enzimática	19
4.2.	Hidrólise enzimática	20
4.3.	Extração alcalina.....	23
4.3.1.	Efeito da consistência e tempo.....	23
4.3.2.	Efeito da temperatura e concentração	25
4.4.	Produção de polpa grau acetato	27
4.5.	Simulação da lavagem da extração alcalina	34
5.	CONCLUSÃO	37
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da cadeia de celulose evidenciando a ligação β -(1-4).....	3
Figura 2 - Anômeros α e β na conformação 4C1 da D-Glucose	4
Figura 3 - Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose .	4
Figura 4 - Interconversão dos polimorfos da celulose.....	5
Figura 5 - Mecanismo de acetilação da celulose	10
Figura 6 - Mecanismo de ação enzimática	13
Figura 7 - Esquema simplificado da produção de polpa solúvel.....	15
Figura 8 - Influência do pH sobre a atividade enzimática (temp. 50°C).....	19
Figura 9 – Influência da temperatura sobre a atividade enzimática (pH 5).....	20
Figura 10 - Eficiência das enzimas nas dosagens de 100, 500 e 900 mL/t na remoção de xilose (pH 7,0; tempo de reação 2hr e temp 50°C)	21
Figura 11 - Efeito da dosagem de enzima sobre a remoção de xilose (pH 7,0; tempo de reação 2hr e temp 50°C).....	21
Figura 12 - Comparação das enzimas sobre remoção de xilose (pH 7,0; tempo de reação 2hr e temp 50°C)	22
Figura 13 - Comparação entre remoção de xilose e glicose	23
Figura 14 - Efeito da consistência e tempo sobre a remoção de xilose (AE 85 g/L e temp 30 °C).....	24
Figura 15 - Superfície de contorno da remoção de xilose (AE 85 g/L e temp 30 °C) ..	25
Figura 16 - Efeito da concentração e temperatura sobre a remoção de xilose (const. 12% e tempo 30 min).....	26
Figura 17 - Superfície de contorno da remoção de xilose (const. 12% e tempo 30 min)27	
Figura 18 - Viscosidade e kappa das sequências de branqueamento com enzimas, extração alcalina e combinação dos tratamentos	33
Figura 19 - Solubilidade em álcali e teor de α -celulose das sequências de branqueamento com enzimas, extração alcalina e combinação dos tratamentos	34
Figura 20 - Esquema da etapa de lavagem do estágio CCE composta por filtro-prensa-filtro	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características típicas de polpas solúvel.	8
Tabela 2 - Características da polpa solúvel em função de sua aplicação	9
Tabela 3 - Grau de substituição de acordo com o produto final.....	9
Tabela 4 - Condições empregadas na pré-hidrólise e no cozimento	16
Tabela 5 - Análises físicas e químicas da polpa produzida	18
Tabela 6 - Resultados do cozimento e polpa marrom	28
Tabela 7 – Sequência de branqueamento da hidrólise enzimática no início do branqueamento.....	29
Tabela 8 – Sequência de branqueamento da hidrólise enzimática no final do branqueamento.....	30
Tabela 9 – Sequência de branqueamento da extração alcalina no final do branqueamento	31
Tabela 10 – Sequência de branqueamento da hidrólise enzimática combinada com extração alcalina	32
Tabela 11 - Perda alcalina após a lavagem do estágio CCE.....	36

RESUMO

AVILA, Phillipe de Souza, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2016. **Estudo dos processos de extração alcalina e hidrólise enzimática para produção de polpa solúvel grau acetato.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: Fernando José Borges Gomes e Rubens Chaves de Oliveira.

A demanda de polpa solúvel praticamente dobrou na última década, influenciada fortemente pela alta do preço do algodão. Esse aumento incentivou um grande volume de investimento neste setor da indústria de celulose. Diante disso, novas tecnologias para a produção de polpa solúvel tem sido estudadas com o objetivo de otimizar a produção, reduzir custos e preservar o meio ambiente. Por isso, o objetivo desse trabalho foi estudar os processos de extração alcalina e a hidrólise enzimática para extrair a hemicelulose presente na polpa de celulose. Foi investigada a influência do tempo, concentração da solução alcalina, temperatura e consistência durante processo de extração. No tratamento enzimático foi avaliado a performance de oito enzimas comerciais, a dosagem e temperatura e pH ótimo de reação das mesmas. As melhores condições de cada tratamento foram combinadas obtendo uma sequência de branqueamento alternativa para o processo de produção de celulose solúvel grau acetato convencional. A melhor condição utilizando apenas o tratamento de extração alcalina para alcançar os parâmetros de polpa grau acetato removeu 50% da hemicelulose residual. Essa condição foi uma concentração de 85 g.L⁻¹ de álcali durante 30 min a uma temperatura de 30 °C e a consistência de 12%. A condição ótima para o tratamento enzimático variou com a enzima testada, para a enzima escolhida, o pH ótimo foi 7,0 e a temperatura de 65 °C. Nessas condições e com uma dosagem de 900 mL de enzima/t o tratamento alcançou 12% de remoção de hemicelulose. As sequências de branqueamento alcançaram os requerimentos necessários para celulose solúvel grau acetato, apesar disso, o tratamento puramente alcalino produz uma polpa de maior qualidade com maior viscosidade e menor teor de hemicelulose.

ABSTRACT

AVILA, Phillipe de Souza, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Study of alkaline extraction and enzymatic hydrolysis processes for the production of acetate grade dissolving pulp.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: Fernando José Borges Gomes and Rubens Chaves de Oliveira.

The demand for dissolving pulp nearly doubled in the last decade, strongly influenced by the high price of cotton. This increase has encouraged a large volume of investing in this pulp industry sector. For this reason, new technologies for the production of dissolving pulp has been studied in order to optimize the production, reduce costs and protect the environment. Therefore, the objective of this work was to study the alkaline extraction and enzymatic hydrolysis processes to extract hemicellulose present in the cellulose pulp. The influence of time, concentration of the alkaline solution, temperature and consistency during the extraction process was investigated. In the enzymatic treatment was evaluated the performance of eight commercial enzymes, the dosage and optimum temperature and pH of the reactions. The best conditions for each treatment were combined obtaining an alternative bleaching sequence for the conventional production process of dissolving pulp acetate degree. The best condition using only the alkaline extraction treatment to achieve the acetate degree pulp parameters removed 50% of the residual hemicellulose. This condition was 85 g.L⁻¹ concentration of alkali during 30 min at 30 ° C and 12% of consistency. The optimum conditions for the enzymatic treatment changed according to the enzyme tested. For the chosen enzyme, the optimum pH and temperature was 7.0 and 65 ° C, respectively. Under these conditions and with a dosage of 900 mL of enzyme/t, the treatment reached 12% hemicellulose removal. The bleaching sequences reached the requirements needed for acetate grade dissolving pulp, yet the pure alkali treatment produces higher quality pulp with higher viscosity and lower hemicellulose content.

1. INTRODUÇÃO

Polpa de celulose solúvel ou polpa para dissolução são polpas especiais que requerem um elevado teor de pureza. Essas polpas atendem à produção de diversos produtos derivados da celulose, como viscose, rayon, acetato, carboximetilcelulose, metilcelulose, hidroxietil celulos dentre outros. A composição química requerida para a polpa solúvel varia de acordo com os produtos derivados de interesse, mas, normalmente, caracterizam-se pelo elevado teor de α -celulose, maior que 93%, baixo teor de cinzas, menor que 0,2%, e, principalmente, baixo teor de hemicelulose, que para a polpa acetato esse parâmetro deve ser S_{18} menor que 2% (Sixta, 2006). Além do elevado grau de pureza, as polpas grau acetato devem apresentar propriedades especiais como elevada alvura, maior que 85 %ISO, distribuição uniforme do peso molecular das cadeias de celulose e viscosidade entre 500 e 700 mL/g (Manhães & Lima, 2001)

As indústrias de acetato de celulose, particularmente para a produção de filtros de cigarro, e éteres de celulose estão em rápido crescimento (Patrick, 2011). Depois de um período de estagnação durante a década de 80 e 90, a produção de polpa solúvel voltou a crescer a partir do ano de 2000, ultrapassando os patamares da década de 70, quando os níveis de produção atingiram seus valores máximos (RISI, 2016). A retomada de crescimento deveu-se à substituição, adotada pela indústria têxtil, do algodão pelas fibras viscose, devido ao aumento do preço do algodão. Além da indústria têxtil, os setores consumidores de polpa com alto teor de α -celulose também contribuiu para o crescimento da demanda.

As matérias-primas mais utilizadas para a produção de polpa solúvel são o línter de algodão e a madeira (Barba et. al. 2002). A primeira produz uma polpa de qualidade superior, mas a segunda é a mais utilizada devido ao menor custo dessa matéria prima. Os processos sulfito ou pré-hidrólise kraft podem ser empregados para a produção de polpa solúvel a partir da madeira, entretanto, a pré-hidrólise kraft é mais adequada para se produzir polpa celulósica de alta pureza (Saka & Matsumura, 2004).

Além da polpação, há ainda os estágios de branqueamento e purificação da polpa para a remoção da lignina e da hemicelulose residual, uma vez que esses compostos são consideradas contaminantes na polpa solúvel. A extração alcalina e hidrólise ácida são exemplos de tratamentos adicionais ao branqueamento que podem aumentar a pureza da

polpa celulósica, enquadrando-a dentro das especificações necessárias para serem caracterizadas como polpa viscosa ou acetato (Borrega & Sixta, 2013).

Visto a crescente demanda por celulose solúvel grau acetato e, além disso, o alto custo da extração alcalina e a elevada perda de viscosidade causada por outros tratamentos, faz-se necessário a busca por formas alternativas de produção que reduzam os custos e forneçam a mesma qualidade do produto final. Uma alternativa é a utilização de enzimas que remove seletivamente a hemicelulose presente na polpa.

Por isso, o objetivo desse trabalho foi avaliar os processos de hidrólise enzimática e alcalinos na obtenção de polpa solúvel grau acetato, dessa forma, apresentando uma alternativa tecnologicamente viável para sua aplicação nas indústrias de celulose.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Estrutura da Celulose

A estrutura da celulose tem uma influência significativa sobre a sua reatividade e a derivatização deste biopolímero, dos quais três níveis estruturais devem ser considerados: (i) nível morfológico: enfatizando a composição da parede celular, principal fonte de obtenção de celulose. Além disto, os demais componentes da parede celular, como lignina e hemiceluloses são considerados; (ii) nível molecular: descrevendo inicialmente o monômero da celulose e sua conformação mais estável, além das formações das cadeias do biopolímero e sua estrutura cristalina; (iii) nível supramolecular: destacando os polimorfos da celulose e suas células unitárias (Fidale, 2010).

2.1.1. Estrutura Química da Celulose

A celulose é constituída por unidades de anidroglucopirranose (β -D-glucose) ligadas entre si para formar uma cadeia linear com estrutura uniforme (Fig. 1). Duas unidades adjacentes formam uma ligação glicosídica do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4) através da eliminação de uma molécula de água, que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. Esta estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose (Fengel e Wegener, 1989).

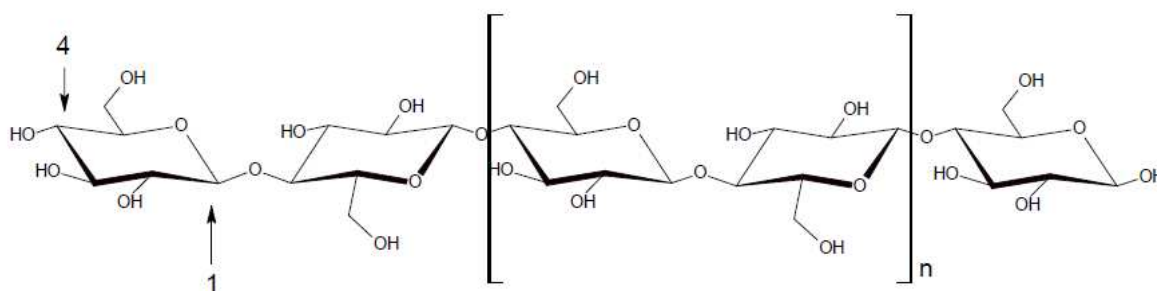


Figura 1 - Estrutura da cadeia de celulose evidenciando a ligação β -(1-4)

As hidroxilas presentes nas extremidades da cadeia apresentam propriedades diferentes, pois em um dos extremos encontram-se envolvidas em uma ligação hemiacetálica de caráter redutor. A ligação hemiacetálica deriva da reação do aldeído em C1, presente na molécula em sua forma livre ou aberta, com a hidroxila do C5,

formando um hemiacetal intramolecular. O anel resultante, de seis membros, recebe a denominação de anel piranosídico devido à sua semelhança com a estrutura do pirano. O C1 do anel, denominado de carbono anomérico, é assimétrico, o que permite que a hidroxila anomérica assumam duas possíveis orientações, axial ou equatorial, do qual resultam os anômeros α e β , respectivamente (Fig. 2). Em solução aquosa, as formas α e β se interconvertem por abertura e fechamento do anel (mutarrotação), até o momento em que se estabelece um equilíbrio (Lehninger et al., 1995).

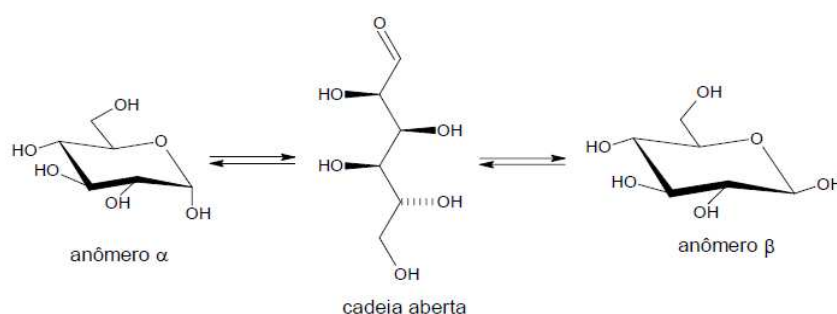


Figura 2 - Anômeros α e β na conformação 4C1 da D-Glucose (Lehninger et al., 1995).

2.1.2. Estrutura Cristalina da Celulose

A celulose é um polímero semicristalino, isto é, apresenta regiões cristalinas, altamente organizadas e também regiões amorfas, onde as cadeias estão agrupadas de maneira mais irregular (French, 1985). A presença de grupos hidroxilas na unidade anidra da glicose gera fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares ao longo da cadeia polimérica. Na Figura 3, a seguir, encontram-se representadas essas ligações, sendo OH(6)---OH(3'') e OH(3)---OH(5'), ligações intermolecular e intramolecular, respectivamente.

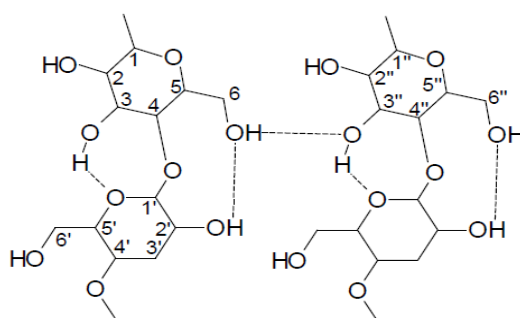


Figura 3 - Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose (Morgenstern e Kammer, 1996).

Essas ligações são responsáveis por certas propriedades da celulose, pois geram uma alta rigidez na estrutura e proporcionam um elevado grau de organização cristalina (Sjöholm et al., 2000). Por exemplo, embora cada unidade anidra da glicose contém 3 grupos OH, a celulose apenas intumescce, mas não dissolve em solventes próticos. As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia polimérica, enquanto que as intermoleculares levam à formação da fibra vegetal (Klemm et al., 1988). A porção de material cristalino em um polímero, inclusive na celulose, é denominada índice de cristalinidade, que influencia uma série de propriedades da celulose.

2.1.3. Estrutura Supramolecular

Dependendo da natureza, do processo de polpação usado e/ou do tratamento recebido, a celulose pode apresentar estruturas cristalinas diferentes, desta maneira sendo considerado um material polimorfo (Krässig, 1986). Esses polimorfismos da celulose são bem conhecidos (Fig. 4), sendo os principais: celulose I, II, III₁, IV₁ e IV₂. Os tratamentos, esquematizados a seguir, geram a interconversão dos polimorfos (O'Sullivan, 1997).

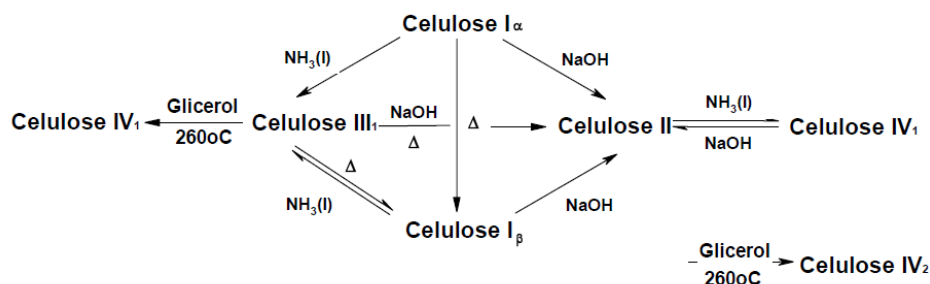


Figura 4 - Interconversão dos polimorfos da celulose (O'Sullivan, 1997).

2.2. Reatividade da Celulose

As principais propriedades responsáveis pela reatividade da celulose são dadas por fatores estruturais, químicos e físicos. Os grupos hidroxilas presentes na unidade anidra da glicose podem reagir em diferentes extensões, devido às fortes ligações de hidrogênios presentes entre as cadeias. As reações podem ocorrer apenas com parte das

hidroxilas presentes, o que leva à distribuição não uniforme dos grupos substituintes nas cadeias, originando produtos de propriedades não reprodutivas (D’Almeida, 1988).

A celulose possui uma hidroxila primária no C6 e duas hidroxilas secundárias no C2 e C3. As reatividades desses grupos se diferem, sendo normalmente a hidroxila do C6 a mais reativa, por esta ser estericamente menos impedida com relação à aproximação do reagente (Dawsey e McCormick, 1990). As hidroxilas do C2 e C3, por sua vez, encontram-se envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares, dificultando o acesso dos reagentes e consequentemente diminuindo a reatividade (Burchard, 2003). Dependendo das condições e dos reagentes empregados na reação, esta ordem de reatividade das hidroxilas C2 e C3 podem ser modificadas. Ou seja, a ordem pode ser C6-OH>C2-OH>C3-OH ou C6-OH>C3-OH>C2-OH (El Seoud et al., 2000).

Algumas propriedades físico-químicas da celulose são responsáveis pela solubilização/reatividade em sistemas de solventes e dentre estas podemos destacar: a porosidade, o índice de cristalinidade, o grau de polimerização e a área superficial. A estrutura fibrilar da celulose contém microporos, normalmente identificados como espaços vazios no interior das microfibrilas e lamelas, bem como, entre as fibrilas elementares e lamelas.

As moléculas dos solventes e/ou reagentes penetram nos microporos da superfície das fibras, provocando uma expansão destes, facilitando a penetração de outras moléculas de solvente, desencadeando este processo e propagando de uma cadeia para a outra até, eventualmente, atingir a celulose por completo, isto é, as regiões amorfas e cristalinas. A dimensão dos poros está relacionada com a natureza da celulose e pode ser modificada ao submeter a celulose a algum tratamento (Rowland et al., 1984). O índice de cristalinidade é uma propriedade relacionada diretamente à acessibilidade de moléculas de solvente e/ou reagentes aos grupos hidroxilas (Tasker et al., 1994).

As regiões cristalinas caracterizam-se por serem altamente organizadas e ordenadas, devido às interações intermoleculares e, consequentemente, a disponibilidade das hidroxilas para reações químicas é pequena. Por outro lado, as regiões não cristalinas são mais reativas, pois as hidroxilas se encontram mais acessíveis, visto que as interações intermoleculares não são tão intensas e a organização é menor. De maneira geral, nas mesmas condições experimentais, a solubilização e

reatividade da celulose, em solventes não derivatizantes, aumenta à medida em que a sua cristalinidade diminui (Buschle-Diller e Zeronian, 1992).

2.3. Derivatização da Celulose

A derivatização da celulose pode ser conduzida através de reações heterogêneas, isto é, sem a solubilização da celulose, ou reações homogêneas, a partir do biopolímero dissolvido em algum solvente. Ambos os tipos de reações apresentam vantagens e têm limitações, em relação às propriedades dos produtos, custo de produção, impacto ambiental, entre outros (Fidale, 2010).

Em meio heterogêneo, a reação é governada principalmente por fatores estruturais que controlam a acessibilidade da celulose, como índice de cristalinidade, grau de polimerização, área superficial e porosidade. Isto é, a derivatização é controlada pela acessibilidade dos grupos hidroxilas. Devido à estrutura semicristalina da celulose, a reação em condições heterogêneas é iniciada nas regiões amorfas, mais acessíveis, prosseguindo, gradativamente, nas regiões cristalinas, mais ordenadas e menos reativas. Apesar da ampla aplicação industrial do processo heterogêneo, alguns problemas são enfrentados devido à baixa reatividade das regiões cristalinas (Fidale, 2010).

Na derivatização da celulose em condições homogêneas de reação a celulose é inicialmente solubilizada para posterior derivatização. No meio homogêneo, sob condições adequadas, os grupos hidroxilas encontram-se igualmente acessíveis, pois a solubilização inicial causa a quebra das ligações intermoleculares (Dawsey, 1994).

De uma forma geral as modificações necessárias nas reações de derivatização da celulose, sob condições homogêneas de reação, vão ao encontro dos princípios da química verde, pois tem por objetivo diminuir o gasto de reagentes e de energia, através do aumento da eficiência da reação e reciclagem dos componentes do sistema de solvente

2.4. Polpa solúvel

Polpa solúvel ou polpa para dissolução é o termo utilizado para se referir a polpa com elevado teor de celulose que é utilizada para produção de derivados da celulose, tais como filmes (viscose), ésteres de celulose (acetatos) e éteres de celulose (carboximetilcelulose).

A madeira é a principal matéria-prima para a produção de polpa solúvel, o restante da produção corresponde à polpa solúvel produzida a partir de linter de algodão, sendo que este produz uma polpa de qualidade melhor quando comparada às provenientes da madeira. Os processos sulfito ou pré-hidrólise kraft podem ser empregados para a produção de polpa solúvel a partir da madeira, enquanto que o linter de algodão utiliza um tratamento alcalino mais brando para atingir os parâmetros de alvura e remover extrativos, proteínas e outros polissacarídeos. Além do cozimento, a polpa sulfito e pré-hidrolisada necessitam de uma ou mais etapas para alcançar os parâmetros de polpa solúvel (Tabela 1).

Tabela 1 – Características típicas de polpas solúvel.

Teor de α-celulose	>93%
Teor de lignina	<0,1%
Teor de pentosanas	<5%
Teor de extrativos em etanol:tolueno	<0,5%
Teor de cinzas	<0,2%
Teor de sílica	<0,05%
Alvura	>88°GE ou 85% ISO
Viscosidade	10 a 20 cP

Fonte: FOELKEL et al. (1979); SIXTA (2006)

Essa purificação da polpa envolve tanto a remoção de material não celulósico (minerais, extrativos, lignina e hemiceluloses), quanto um estreitamento da distribuição da massa molecular das cadeias de celulose. O nível de purificação depende do produto que será produzido posteriormente na cadeia produtiva (Tabela 2).

Tabela 2 - Características da polpa solúvel em função de sua aplicação

Parâmetro	Faixa requerida	Aplicações
S18 (%)	1,5 – 2,0	Acetato (plástico)
	2,0 – 2,5	Filamento de alta tenacidade, acetato (filtro) e nitrocelulose
	2,8 – 3,2	Éter
	3,2 – 3,6	Filamento têxtil
	3,6 – 4,0	Filamento de raiom e celofane
[η] (mL/g)	250 – 700	Éter de celulose
	500 – 700	Acetato de celulose
	500 – 600	Filamento de alta tenacidade e nitrocelulose
	450 – 600	Filamento têxtil
	350 – 550	Fibra de raiom e celofane

Fonte: MANHÃES & LIMA (2001).

2.5. Acetato de celulose

O acetato de celulose é mais importante éster orgânico de celulose. Comercialmente possui uma grande variedade de aplicações, como tecido, filmes, membranas de filtração, plásticos para compressão, extrusão e injeção, mas a maior aplicação do acetato de celulose é como filtros de cigarros (Krassig, 1993).

O acetato de celulose pode ser produzido de duas formas, o processo em solução e o fibroso. O processo utilizado depende do grau de substituição requerido para a aplicação final do produto, que está apresentado na Tabela 3 (Krässig, 1993).

Tabela 3 - Grau de substituição de acordo com o produto final

Conteúdo de Acetila (%)	Grau de substituição	Solventes comuns	Aplicação
13,0 – 18,6	0,6 – 0,9	Água	-
22,2 – 32,2	1,2 – 1,8	2-Metoxi etanol	Plásticos,
36,5 – 42,2	2,2 – 2,7	Acetona	Fibras, filmes fotográficos
43,0 – 44,8	2,8 – 3,0	Clorofórmio	Tecido, fibras e filmes

No processo realizado em solução, a polpa é inicialmente tratada com ácido acético na presença de um catalisador, geralmente ácido sulfúrico. Esse pré-tratamento é

realizado para inchar as fibras e reduzir o grau de polimerização para as condições adequadas, esses fatores aumentam a reatividade da celulose. Após o pré-tratamento inicia-se o processo de acetilação com a adição de anidrido acético ($C_4H_6O_3$) e quantidades catalíticas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), na presença de ácido acético (CH_3COOH). O acetato de celulose é completamente substituído, mas esse produto é parcialmente desacetilado em uma solução diluída de ácido acético, resultando em um produto com o grau de substituição entre 2,0 e 2,5 (Figura 5).

O processo fibroso ocorre na presença de um solvente adequado, como o benzeno (C_6H_6), no qual o produto da reação seja insolúvel, dessa forma o material mantém a forma fibrosa e a celulose possui, praticamente, os três grupos hidroxilas substituídos. Outra forma que pode ocorrer o processo fibroso é a acetilação utilizando vapor de anidrido acético. Além do ácido sulfúrico, ácido perclórico ($HClO_4$) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) também podem ser utilizados como catalizadores. Após a acetilação, a solução de celulose acetato em solução de acetona passa pelos buracos da fiandeira, onde o solvente evapora e os filamentos sólidos são produzidos.

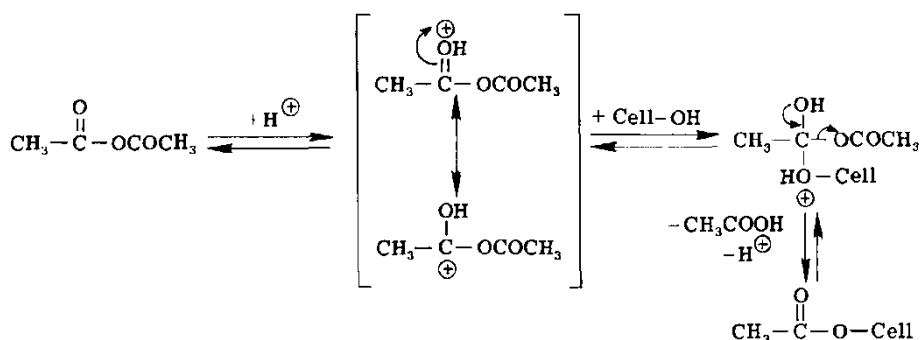


Figura 5 - Mecanismo de acetilação da celulose (Sjöström, 1993)

2.6. Pré-hidrólise

A pré-hidrólise é um tratamento anterior ao cozimento kraft para produzir uma polpa solúvel de alta pureza. Esse tratamento utiliza água ou ácido diluído a altas temperaturas para remover, seletivamente, a hemicelulose do material lignocelulósico (Sixta, 2006).

Este processo pode ocorrer em água (160-180 °C), em ácido diluído (0.3–0.5% de H_2SO_4 e 120–140 °C), ou em ácido concentrado (20–30% HCl a 40 °C) (Richter, 1955). O processo mais empregado não utiliza ácidos para a realização da hidrólise das

hemiceluloses, sendo empregado somente água. Essa tecnologia faz reduzir o CAPEX (custos de capital) e OPEX (custos de operação), uma vez que reduz os impactos ambientais e é mais viável economicamente (Kerr, 1976).

A pré-hidrólise em água ocasiona o rompimento das ligações entre o grupo acetil e a cadeia de xilana, dessa forma o ácido acético formado catalisa a reação de hidrólise da xilana. A adição de ácidos minerais à água, tanto o diluído quanto o concentrado, provoca o aumento da solubilidade da hemicelulose, portanto é mais utilizado para a obtenção de xilose (Colodette, 2005).

A pré-hidrólise é mais eficaz quando se utilizam matérias primas que contêm maiores quantidades de hemiceluloses ricas em grupos acetilas (). Dessa forma, há uma maior acidificação do licor que potencializa as reações de hidrólise. Entretanto, o rendimento deve ser bem avaliado, bem como a viscosidade das polpas, para que o processo não se torne inviável financeiramente.

2.7. Extração alcalina

As hemiceluloses dos eucaliptos são basicamente constituídas de xilanas, as quais são solúveis em álcali, portanto, podem ser removidas por simples extração (Sjöström, 1993). Por isso, o estágio de extração alcalina é utilizado no preparo de polpa de celulose de alto grau de pureza (α -celulose) e tem como objetivo remover as hemiceluloses residuais e frações de celulose degradada de polpas celulósicas.

A extração utilizando solução alcalina pode ser realizada em condições de alta e baixa temperaturas. Entretanto, a extração alcalina a frio é mais seletiva no processo de obtenção de polpa com alto teor de α -celulose. Além disso, esse processo tem um maior rendimento e produz uma polpa com menos impurezas (Rydholm, 1985).

A extração alcalina a frio é realizada em temperaturas abaixo de 40 °C e a uma concentração de hidróxido de sódio abaixo de 18%. Esse é um processo, predominantemente, físico, no qual as hemiceluloses são extraídas pela sua dissolução na solução fortemente alcalina (Sixta, 2006). A alta concentração de álcali possibilita a entrada de moléculas de água na estrutura da celulose, dessa forma as ligações de hidrogênio intramoleculares são rompidas. Esse inchamento permite que os compostos de cadeia curta se dissolvam e então sejam removidos da polpa.

Um dos maiores obstáculos à adoção da técnica de extração alcalina a frio é o efeito de inchamento causado pela alta concentração da solução de hidróxido de sódio, o

que dificulta a sua lavagem. Essa polpa “inchada” é de difícil formação de folhas e drena muito lentamente, sendo necessário um processo de lavagem em várias etapas.

A extração alcalina a quente também é utilizada para remover as cadeias de carboidratos mais curtas. Diferentemente da extração a frio que predomina fenômenos físicos, durante a extração alcalina a quente as reações químicas entre a solução e os carboidratos que promovem a purificação da polpa.

Normalmente o tratamento alcalino a quente ocorre em uma temperatura entre 70 e 120 °C, na consistência de 10 a 15% e uma concentração de varia de 3 a 18 g.L⁻¹. As reações envolvidas são as mesmas envolvidas no processo de cozimento kraft e soda e em condições mais suaves, dessa forma a extração alcalina a quente é recomendada apenas em polpas cozidas pelo processo sulfito (Sixta, 2006).

O ganho no teor de α -celulose está relacionado com o conteúdo de grupos carbolina na polpa (Leugering, 1953). Portanto, se utilizar algum tratamento para estabilizar os carboidratos contra a degradação alcalina, seja por oxidação ou redução, teoricamente a extração não ocorreria. Por isso, a extração alcalina a quente deve ser utilizada anteriormente a qualquer estágio de branqueamento oxidante. Entretanto, em polpas que se destinam à produção de viscose, a extração é combinada com o estágio de deslignificação com oxigênio para reduzir os custos de produção.

2.8. Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática tem diversas aplicações na indústria de celulose e papel, xilanases podem ser utilizadas para redução de químicos no branqueamento e aumento e estabilidade da alvura (Bajpai et al., 1994), celulasas podem ser utilizadas para melhorar as propriedades desenvolvidas no refino (Publio, 2012). Para a produção de polpa solúvel, as enzimas podem ser utilizadas para aumentar a pureza da polpa através da hidrólise das hemiceluloses.

As enzimas são proteínas que catalisam especificamente uma reação química, ou seja, apenas reduzem a energia de ativação da reação necessária para que os reagentes se transformem nos produtos. Para que isso ocorra, o substrato se liga ao sítio ativo da enzima. Esta ligação induz uma ligeira alteração no estado conformacional da enzima, para que ocorra um encaixe complementar (Figura 6). O complexo formado facilita a formação dos produtos que, posteriormente, se desligam da enzima e são liberados no meio (Motta, 2011).

As enzimas utilizadas para hidrolisar as hemiceluloses são as xilanases, que consistem de uma mistura de endo e exo-enzimas. As endo-(1,4)- β -D-xilanases atuam aleatoriamente ao longo da cadeia de xilana quebrando as ligações do tipo β (1,4) produzindo duas moléculas menores. Enquanto que as exo-(1,4)- β -D-xilanases atuam nas extremidades da cadeia removendo sucessivamente os resíduos de xilose de terminais não redutores (Wong et al., 1988).

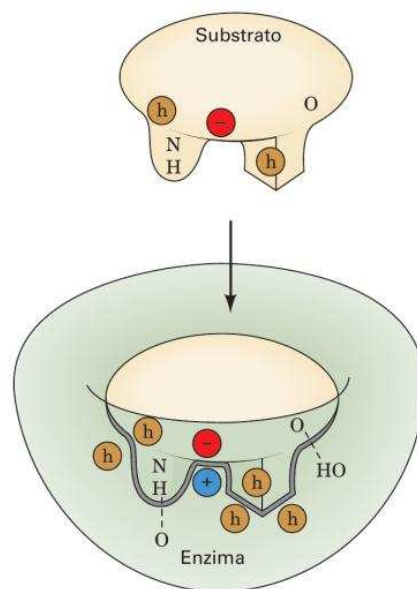


Figura 6 - Mecanismo de ação enzimática (Voet, 2014)

O processo de hidrólise enzimática depende de diversos fatores que influenciam o desenvolvimento da hidrólise, entre eles estão temperatura, pH e relação substrato-enzima (Motta, 2011).

- Temperatura e pH: dependem do intervalo no qual as enzimas apresentam a maior atividade. Para as xilanases a faixa de temperatura é entre 50 e 70°C e o pH entre 4 a 7 (Kulkarni et. al.,1999)
- Relação enzima-substrato: esta relação influencia diretamente a velocidade da reação. Mas uma alta relação enzima-substrato torna o processo inviável

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a realização desse estudo foram utilizados cavacos comerciais de eucalipto oriundos de uma empresa brasileira do setor de celulose e papel. Os cavacos, classificados e homogeneizados, foram secos ao ar para uniformização da umidade e para conservação contra eventual desenvolvimento de microrganismos e, posteriormente, armazenados em sacos de polietileno para serem utilizados ao longo de todo o período deste estudo. Foram utilizados oito extratos enzimáticos, denominadas de Enzimas 1 a 8, sendo que os extratos 4 e 5 são compostos por um mix de celulases e xilanases, enquanto que o restante dos extratos são apenas xilanases.

3.2. Método

3.2.1. Determinação da atividade enzimática

A atividade da xilanase foi determinada utilizando a xilana de bétula como substrato (concentração final de 1 % m/v) em um volume de 1 mL de solução tampão de acetato de sódio 100mM por 15 min. A concentração dos açúcares redutores liberados durante os ensaios enzimáticos foi determinada utilizando-se o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959), e a curva padrão de açúcar redutor (0,11 – 1,11 $\mu\text{mol.mL}^{-1}$). Foram testadas as condições de 50, 60, 70 e 80 °C e o pH constante de 5,0. Numa segunda etapa foram testadas variou-se o pH (5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 e 8,0) mantendo-se a temperatura constante em 60° C.

3.2.2. Estudo do estágio de extração alcalina

Para determinar a remoção de hemicelulose utilizando o tratamento alcalino, 20 g de polpa foram misturadas ao licor branco para se testar a influência do tempo, consistência, concentração de álcali e temperatura. Os pontos testados foram o tempo de 5, 10, 15 e 30 min, consistência de 12, 17, 22 e 27%, concentração de álcali de 5, 25, 45 e 65 g/L e temperatura de 25, 65 e 100 °C. Após o final de cada teste, a polpa foi lavada com água destilada em abundância e preparada para realizar as análises de carboidratos.

3.2.3. Estudo do estágio enzimático

Foram testadas 8 enzimas comerciais e avaliadas a remoção de hemicelulose para cada extrato enzimático. Para se determinar a performance das enzimas, 20 g de polpa foram misturadas com as enzimas nas dosagens de 100, 500 e 900 mL/t e ajustado o pH para 7,0 e consistência de 10%. Após o período de 2 horas a uma temperatura de 60 °C, a polpa foi lavada com água destilada e preparada para realizar as análises de carboidratos.

3.2.4. Produção de polpa grau acetato

O procedimento para avaliar os tratamentos utilizados para a produção de polpa acetato está apresentado, de forma simplificada, na Figura 7.

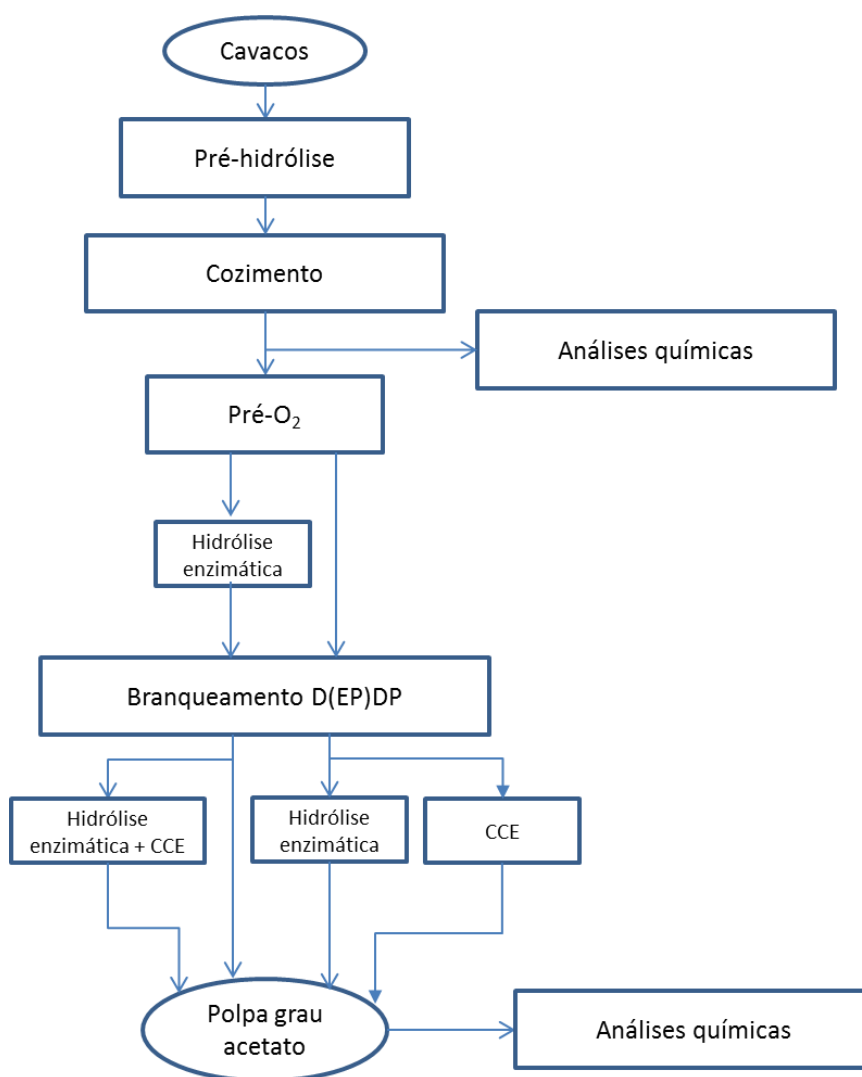


Figura 7 - Esquema simplificado da produção de polpa solúvel

3.2.4.1. Pré-hidrólise Kraft e Polpação

A pré-hidrólise e a polpação dos cavacos de eucalipto foi realizada em um digestor Parr do tipo batch com capacidade de 20 litros. Esse reator é equipado com um trocador de calor, manômetro e bomba de circulação de licor. Para a pré-hidrólise foi adicionado o cavaco e água no reator. Após a pré-hidrólise, o hidrolisado foi removido e, então, o licor branco foi injetado no reator. Terminado o cozimento, a polpa foi lavada e desaguada a aproximadamente 30%. A carga de álcali efetivo utilizada foi o suficiente para obter um número kappa entre 8 e 10. As condições da pré-hidrólise e do cozimento se encontram na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Condições empregadas na pré-hidrólise e no cozimento

	Pré-hidrólise	Cozimento
Relação Licor/Madeira	4:1	4:1
Temperatura	170 °C	162 °C
Tempo até temperatura	90 min	60 min
Tempo à temperatura	30 min	45 min
Sulfidez	-	18%

3.2.4.2. Branqueamento da polpa

A polpa marrom obtida na etapa de polpação foi deslignificada com oxigênio e em seguida branqueada pela sequência D(EP)DP, seguindo os parâmetros exigidos para obtenção uma polpa solúvel grau acetato, que são viscosidade acima de 600 dm³/kg e alvura superior a 90 %ISO. Os estágios D's correspondem a estágios de dioxidação ácida, os estágios EP e P são estágios alcalinos que utilizam o peróxido de hidrogênio como espécie oxidante.

Os estágios de branqueamento foram realizados em saco de polietileno, utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para ajuste de pH nos estágios ácidos e alcalinos, respectivamente. O conjunto foi homogeneizado e colocado em banho de vapor termostático na temperatura desejada. Ao final do tempo de reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e quantidade de reagente residual. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 cm³ de água destilada

por grama de polpa absolutamente seca e após ser desaguada na centrífuga, foi armazenada em saco de polietileno.

3.2.4.3. Tratamento alcalino e enzimático

Além da sequência de branqueamento convencional, foi utilizado mais um ou dois estágios para aumentar a remoção de hemiceluloses, a hidrólise enzimática e a extração alcalina a frio. A hidrólise enzimática foi aplicada após a deslignificação com oxigênio ou após o estágio de peroxidação, dessa forma, foi avaliada a melhor posição desse estágio na sequência de branqueamento. A extração alcalina a frio foi aplicada antes do primeiro estágio de dioxidação.

A condição adotada nos tratamentos enzimáticos foi a que produziu a maior atividade para xilanases testadas, temperatura de 60 °C e pH 7,0, durante duas horas.

Os ensaios de extração alcalina e hidrólise enzimática também foram conduzidos em sacos de polietileno. Para o CCE, somente licor branco foi adicionado à polpa, e após homogeneizado, o sistema foi colocado em banho-maria na temperatura pré-estabelecida.

No caso da hidrólise enzimática foi controlado o pH com a adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, dependendo das condições da polpa e da enzima. Os reagentes, incluindo a enzima, foram adicionados à polpa, homogeneizado e então, colocados em banho de vapor termostático na temperatura ótima das enzimas.

Ao término do tempo de reação, para ambos os tratamentos, o filtrado foi armazenado e a polpa foi lavada com água destilada em excesso. Então, amostras de polpa serão submetidas às análises de viscosidade e de teor de xilanas.

3.2.5. Análises químicas e estruturais

A polpa solúvel produzida foi caracterizada quando às suas propriedades químicas. As folhas formadas de acordo com a norma TAPPI T 218 sp 97, foram submetidas às análises de solubilidade em NaOH (10 e 18%), alvura, número kappa, viscosidade, teor de α -celulose, xilanas, ácidos hexenurônicos e pentosanas, metais e sílica de acordo com as metodologias apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Análises físicas e químicas da polpa produzida

Análise	Norma do procedimento
Número kappa	TAPPI um 245
Alvura	TAPPI T 525 om 86
Viscosidade	SCAN-CM 15:99
α-celulose	TAPPI 203 om-93
Ácidos hexenurônicos	Ácidos hexenurônicos, HexA's HUT Method: Vuorinen, T., Teleman, A., Fagerstrom, P., Buchert, J., and Tenkanen, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).
Metais na polpa	TAPPI 266 om-94
Sílica	TAPPI 245 om-94
S₁₀ e S₁₈	TAPPI 235 cm-85

4. RESULTADOS

4.1. Determinação da atividade enzimática

As atividades das enzimas comerciais foram medidas em diferentes temperaturas e valores de pH para se encontrar o ponto ótimo de dosagem de cada enzima. Para isso foram as atividades foram medidas em duas etapas, uma delas com a temperatura constante em 50 °C e variando o pH (Figura 9) e a outra mantendo o pH constante em 5 e variando a temperatura (Figura 10).

As quatro enzimas apresentaram comportamento semelhante quando se variou o pH, uma curva com valores máximos (Figura 8). Esses pontos máximos representam o pH ótimo de aplicação das enzimas que foi entre 6 e 7, mas a enzima 7 apresentou um valor mais elevado de pH ótimo que extrapolou o intervalo estudado, entre 4 e 8. Além disso, a enzima 2 destacou-se por apresentar uma atividade enzimática mais elevada quando comparada com as demais enzimas no intervalo explorado.

O pH escolhido para se realizar, posteriormente, a hidrólise da polpa de celulose foi 7, nesse pH a sequência de atividade foi Enzima 2 > Enzima 7 > Enzima 1 > Enzima 8. A escolha desse pH foi determinada com o objetivo de preservar as cadeias de celulose de reações indesejadas.

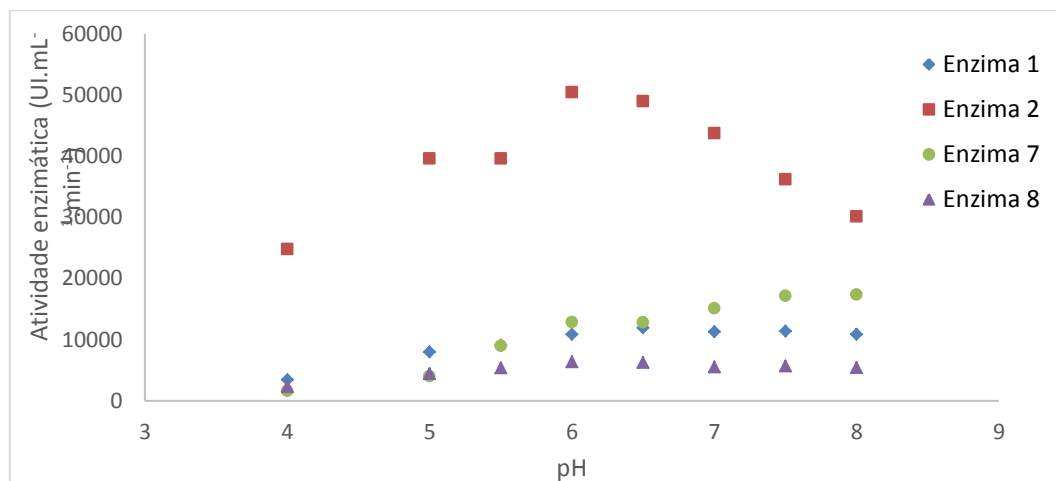


Figura 8 - Influência do pH sobre a atividade enzimática (temp. 50°C)

No teste de temperatura, as enzimas 2 e 7 apresentaram atividades máximas em uma temperatura na faixa entre 60 e 70°C, enquanto que as enzimas 1 e 8 apresentaram valores ótimos acima da temperatura máxima estudada que foi 80°C (Figura 9). Na temperatura mais elevada, a enzima 2 reduziu a atividade para 3500UI/(mL.min), que

poderia indicar uma possível desnaturação da enzima (Motta, 2011). Contrariamente, as enzimas 1 e 8 aumentaram a atividades com o aumento da temperatura, essa resistência à temperatura favorecem seu uso industrial, uma vez que a redução da temperatura da polpa é indesejável e muitas vezes impraticável ao longo do processo.

A temperatura escolhida para se realizar o teste na polpa celulósica foi 60°C, nessa temperatura a sequência de atividade foi Enzima 2 > Enzima 7 = Enzima 1 > Enzima 8. Novamente, a escolha da temperatura foi determinada com o objetivo de proteção da cadeia celulósica.

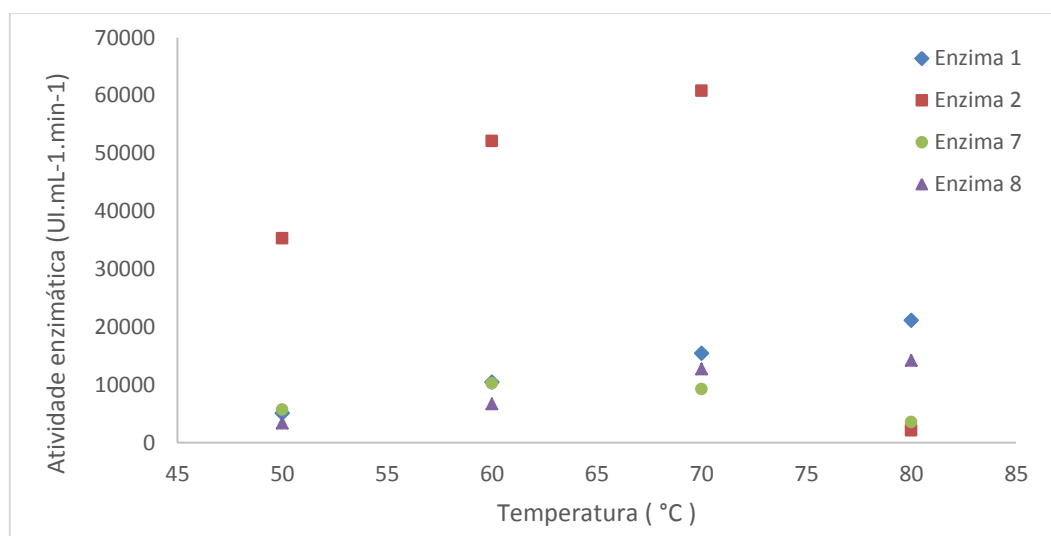


Figura 9 – Influência da temperatura sobre a atividade enzimática (pH 5)

4.2. Hidrólise enzimática

A Figura 10 apresenta a quantidade de xilose removida pela enzimas em função da concentração das mesmas. A remoção de hemiceluloses via hidrólise enzimática depende da composição de enzimas presente no extrato enzimático, da quantidade de substrato presente na solução, temperatura, concentração de das enzimas (Motta, 2011). Essas variáveis foram mantidas constantes, com exceção da dosagem de enzimas. Dessa forma, pode-se observar a influência isoladamente da concentração de enzimas sobre a remoção de xilose.

Para todas as enzimas estudadas à medida que se aumentou a dosagem de enzima, aumentou-se também a remoção de xilose, ou seja, a remoção da xilana presente no material lignocelulósico. Efeito semelhante também foi encontrado por Liu et al. (2013), no experimento dele junto com sua equipe, quando se aumentou a

dosagem de enzima, observou-se uma remoção de hemicelulose, expressada pelo aumento do conteúdo de α -celulose.

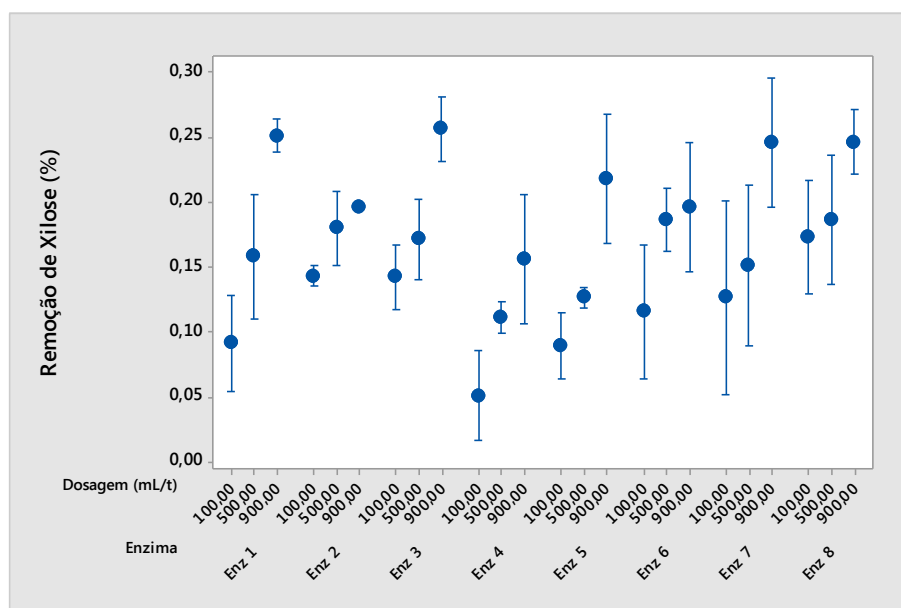
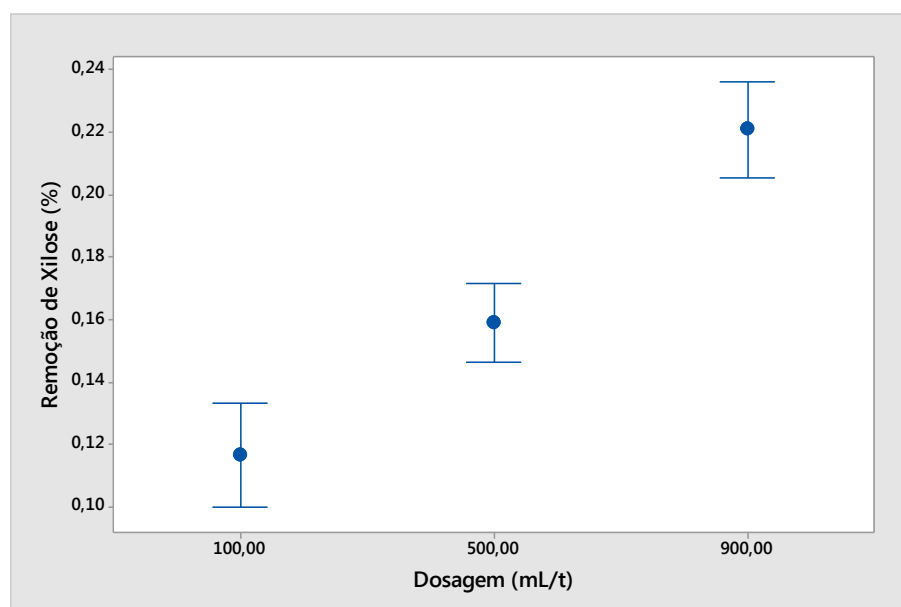


Figura 10 - Eficiência das enzimas nas dosagens de 100, 500 e 900 mL/t na remoção de xilose (pH 7,0; tempo de reação 2hr e temp 50°C)

A Figura 11 mostra que a remoção de hemiceluloses foi diferente nos pontos de dosagem estudados. Além disso, o aumento na dosagem promoveu um aumento da



remoção de xilose.

Figura 11 - Efeito da dosagem de enzima sobre a remoção de xilose (pH 7,0; tempo de reação 2hr e temp 50°C)

Apesar do aumento de remoção de xilose com o aumento da dosagem de enzima, a quantidade de hemicelulose residual ainda foi alto cerca de 1,85% de xilose. Esse valor indica a dificuldade de remoção da hemicelulose residual pelas enzimas.

Por outro lado, as enzimas não apresentaram diferença na remoção de xilana (Figura 12), exceto a enzima 4, que apresentou diferença comparando o resultado com as enzimas 2, 3 e 8. Esse resultado inferior da enzima 4 deve-se à composição do extrato de enzimas, que era constituído por um mix de xilanases e celulasas.

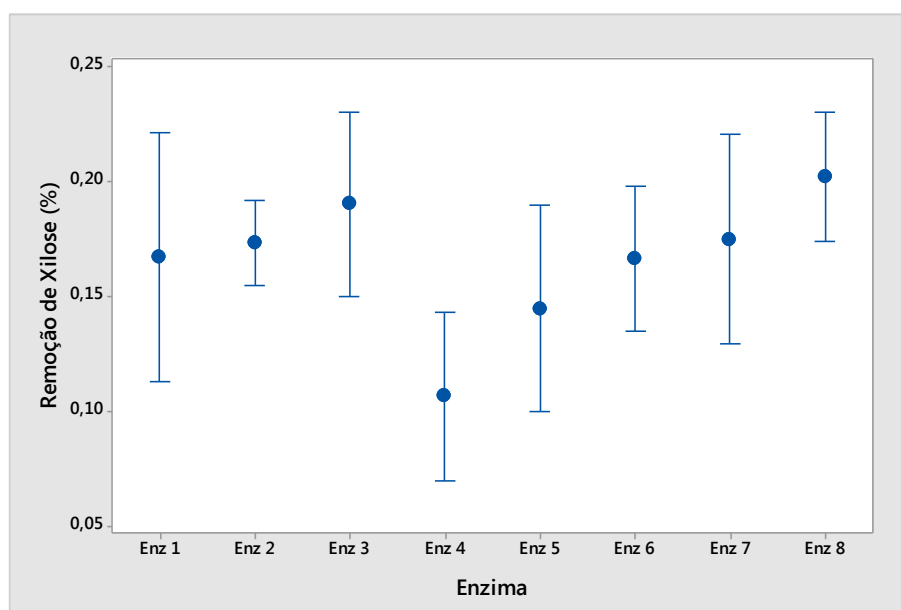


Figura 12 - Comparação das enzimas sobre remoção de xilose (pH 7,0; tempo de reação 2hr e temp 50°C)

A remoção percentual de xilose foi, em torno de 10% para a maioria dos extratos enzimáticos (Figura 13), valores próximos ao encontrado na literatura que foi de 12% (Roncero, 2005). Apesar dos valores próximos de performance, a utilização da hidrólise enzimática durante o branqueamento para a produção de polpa solúvel grau acetato não foi viável tecnicamente, resultado semelhante foi reportado por Buchert e sua equipe (1995). Como a remoção máxima de xilose foi de apenas 0,26 pontos percentuais, o processo de hidrólise enzimática se tornou inviável, uma vez que seria necessário a remoção de 1,1 pontos de xilose para que esse parâmetro alcançasse um valor menor que 1% na polpa grau acetato produzida.

A baixa de remoção de xilana deve-se, provavelmente, a dificuldade das enzimas em acessar os sítios contendo hemiceluloses (Buchert et al., 1995). Como as enzimas

são macromoléculas e a disponibilidade de substrato é escassa, há uma barreira espacial que impede a ação da enzima, portanto, a remoção de xilana é prejudicada.

Além disso, para alcançar esse nível de remoção foi necessária uma quantidade elevada de enzimas, ou seja, a relação enzima-substrato foi alta. Esse fator poderia inviabilizar financeiramente a utilização de enzimas para a produção de polpa solúvel grau acetato, visto que o custo de aplicação de enzimas é alto.

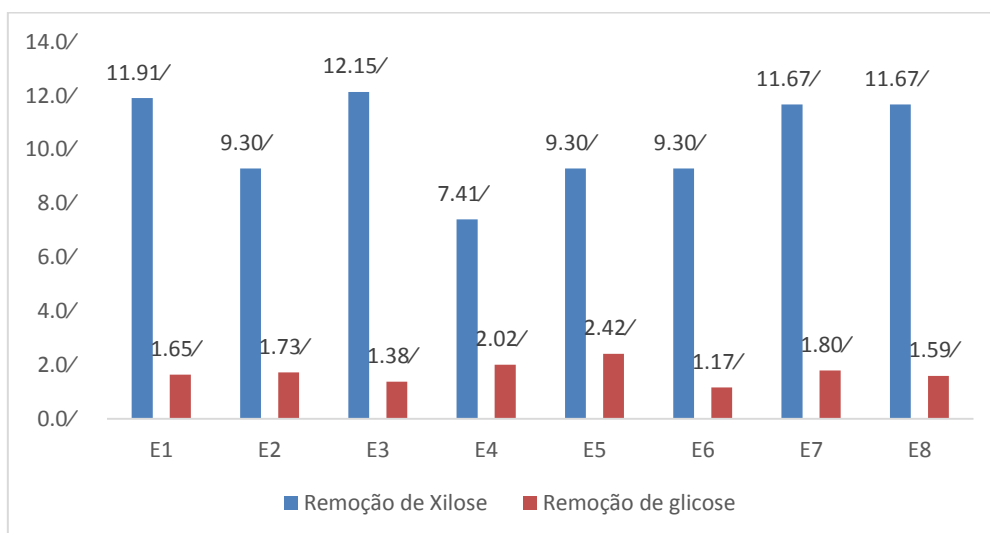


Figura 13 - Comparação entre remoção de xilose e glicose

4.3. Extração alcalina

A extração alcalina foi estudada com relação à consistência, tempo, temperatura e concentração de alcali na solução.

4.3.1. Efeito da consistência e tempo

A Figura 14 apresenta a influência da consistência e do tempo na extração de hemicelulose para a temperatura de 30°C e concentração de 85 g/L de alcali. Pode-se observar que o aumento da consistência influenciou negativamente a remoção de xilana e o tempo, praticamente, teve uma influência menor sobre a mesma variável.

A diferença entre os tempos de 5, 10, 15 e 30 min não foi significativa, ou seja, para uma mesma consistência, o tempo não afetou a remoção de xilana, exceto a consistência de 22 %, que apresentou diferença quando variou-se o tempo. Borgards et al. (1998) também observou que o tempo não afeta a remoção de xilose, em seu estudo o teor de hemicelulose presente na polpa não sofreu alteração quando se variou o tempo

de 15 a 60 min. Esses resultados são consistentes com o mecanismo proposto para a remoção de xilana utilizando a extração alcalina a frio que é a o sulubilização da hemicelulose, ou seja, a extração é governada por um processo físico que acontece praticamente de imediato.

Apesar de serem iguais, foi optado por trabalhar com o tempo de 30 min durante o processo de extração alcalina, uma vez que esse período de tempo é o que mais se aproxima mais do processo utilizado pela indústria de polpa solúvel.

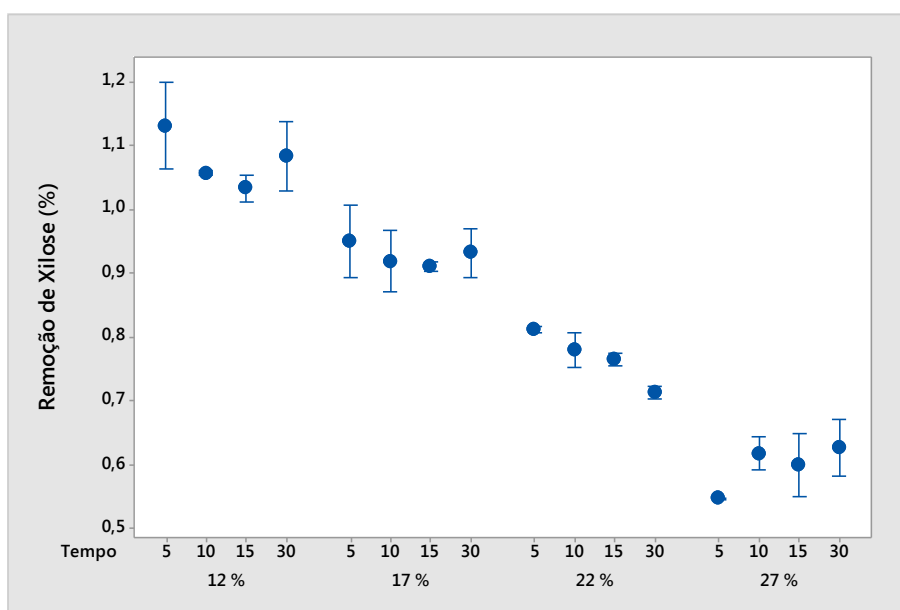


Figura 14 - Efeito da consistência e tempo sobre a remoção de xilose (AE 85 g/L e temp 30 °C)

Ao contrário do tempo, a consistência apresentou diferença em todos os níveis trabalhados. E constatou-se que o aumento da consistência é prejudicial à remoção de xilana. Essa queda de eficiência do estágio alcalino deve-se, provavelmente, à baixa disponibilidade de água para penetrar na matriz de celulose e romper as ligações de hidrogênio presentes. Dessa forma, o álcali também não foi transportado para todas as regiões que continham hemicelulose e, dessa forma, não dissolveu esse componente presente na matriz celulósica (Sixta, 2006).

A partir dos dados de remoção de xilose obtidos variando-se a consistência e o tempo, construiu-se uma superfície de contorno que está apresentada na Figura 15. A partir dele é possível saber a remoção de xilose esperada em pontos que não tratados.

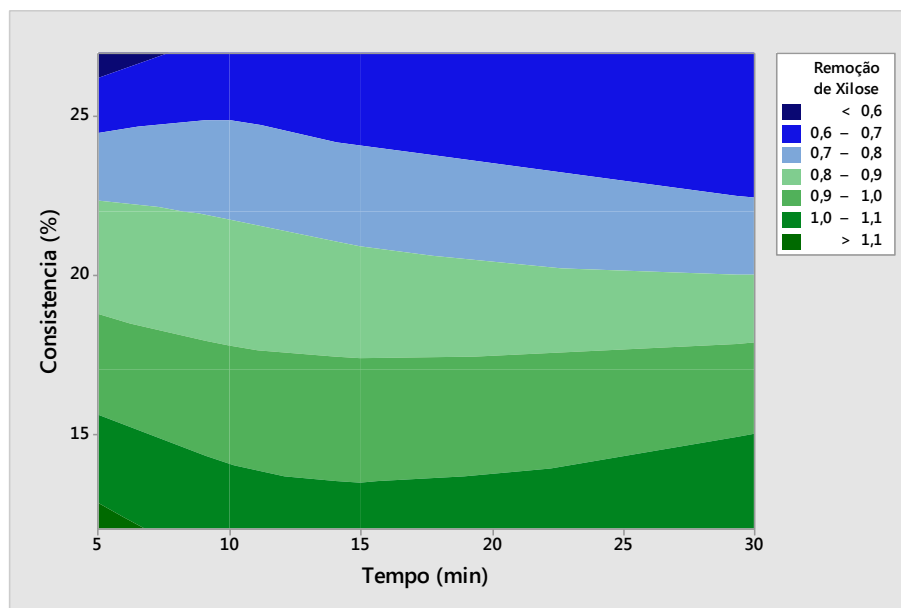


Figura 15 - Superfície de contorno da remoção de xilose (AE 85 g/L e temp 30 °C)

4.3.2. Efeito da temperatura e concentração

A Figura 16 apresenta a remoção de xilana para as temperaturas de 30, 60 e 100°C e para as concentrações de 5, 25, 65 e 85 g/L de álcali, mantido a consistência constante em 12% e o tempo de 30 min.

O aumento da concentração de álcali promoveu uma maior remoção de xilana. Além disso, o aumento da temperatura influenciou negativamente a remoção de hemiceluloses. Portanto, ambos os parâmetros influenciaram a remoção de xilose, mas a concentração de álcali teve um efeito mais significativo.

O efeito da concentração sobre a remoção de xilose está de acordo com o resultado encontrado por Saito (1939). Em seu trabalho, o fenômeno de solubilização de hemicelulose foi atribuído ao inchamento da celulose pela solução alcalina, portanto, quanto maior a concentração maior a extensão do inchamento das fibras, e, conseqüentemente, maior a extração de hemicelulose.

Em temperaturas mais baixas, as hemiceluloses dissolvida durante a extração alcalina é condicionada à comportamento de inchamento da celulose. O inchamento destrói as ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias de celulose, dessa forma aumenta a acessibilidade dos íons alcalinos na estrutura cristalina (Bartunek ,1953).

Por outro lado, a extração alcalina em altas temperaturas é governada por reações químicas que promovem a despolimerização das cadeias de carboidratos, então, as moléculas menores são extraídas na solução alcalina (Sixta, 2006). Esse efeito é

indesejável durante a produção de polpa solúvel grau acetato, uma vez que possui limites de viscosidade elevados.

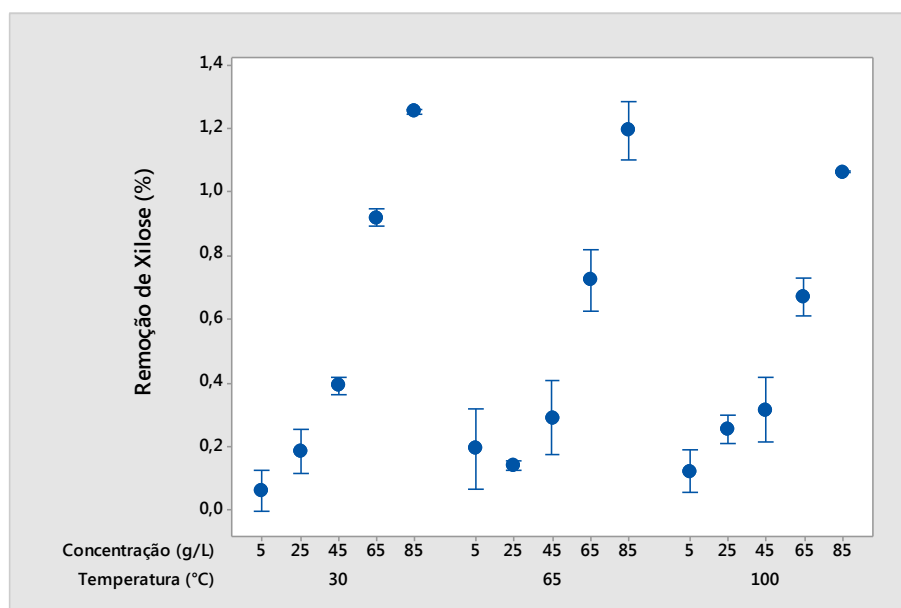


Figura 16 - Efeito da concentração e temperatura sobre a remoção de xilose (const. 12% e tempo 30 min)

Essa diferença entre os processos em alta e baixa temperatura influenciam na qualidade da polpa e consumo de químicos. Para uma mesma concentração de álcali a remoção de xilana foi inferior quando se aumentou a temperatura. Além disso, espera-se que a viscosidade da polpa que passou pelo tratamento alcalino a quente seja menor que polpa que passou pelo tratamento a frio.

A diminuição da temperatura reduz a viscosidade da solução alcalina, o que torna a lavagem da polpa mais difícil (). Então, industrialmente, a temperatura de operação será a mínima possível até o ponto não comprometa a lavagem.

Na Figura 17 temos a superfície de contorno obtida com os dados de remoção de xilana quando se variou a temperatura e concentração. Pelo gráfico a condição ótima para a realização da extração alcalina e que foi escolhida para a produção da polpa solúvel foi a concentração de 85 g/L e a temperatura de 30°C.

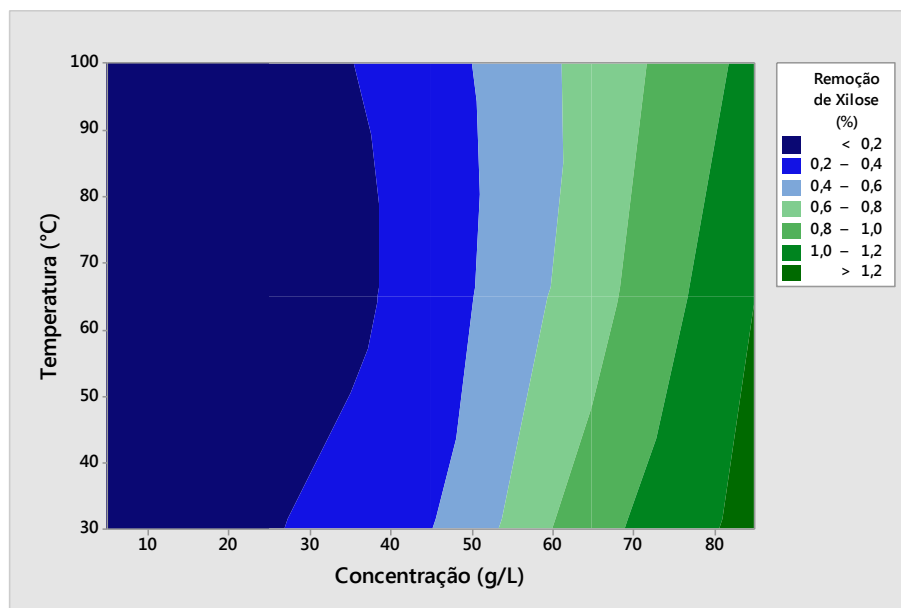


Figura 17 - Superfície de contorno da remoção de xilose (const. 12% e tempo 30 min)

4.4. Produção de polpa grau acetato

O resultado obtido com a pré-hidrólise kraft está apresentado na Tabela 6. O cozimento tem um rendimento menor que o cozimento Kraft convencional, visto que o tratamento hidrotérmico do material grande parte da hemicelulose presente na polpa celulósica. Por outro lado, o cozimento convencional objetiva-se preservar a hemicelulose e recuperar parte dela que foi dissolvida no licor de cozimento (Pimenta et al., 2006). O rendimento obtido foi de 36,4%, um valor abaixo do reportado na literatura de 42,8% (Kautto et al., 2010), essa diferença deve-se ao fator-P utilizado na etapa de pré-hidrólise. Nesse trabalho foi utilizado um fator P de 500 enquanto que no trabalho de Kautto foi utilizado um fator de 200. Essa etapa impacta diretamente no teor de hemicelulose, por isso, para a produção de polpa acetato esse tratamento deve ser mais severo.

Além do teor de hemiceluloses, esse tratamento agrediu bastante a viscosidade da polpa marrom produzida, apenas 908 dm^3/kg , contra 1280 dm^3/kg encontrado no trabalho de Kautto. Esse valor de viscosidade atrapalha os processos subsequentes, uma vez que um dos requisitos para o produto final deve ser viscosidade superior a 600 dm^3/kg .

Tabela 6 - Resultados do cozimento e polpa marrom

Parâmetro	
Carga alcalina (%)	22
Álcali residual (g/L)	16,6
pH pré-hidrólise	2,6
pH cozimento	13,5
Alvura (% ISO)	42,3
Viscosidade (dm ³ /kg)	908
kappa	9,7
Rendimento (%)	36,4

A polpa obtida a partir da pré-hidrólise e cozimento passaram pelo branqueamento. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos utilizando o tratamento enzimático antes do branqueamento, a Tabela 8 os resultados para a polpa que passou pela hidrólise enzimática após o branqueamento, a Tabela 9 para a polpa que sofreu a extração alcalina e a Tabela 10 a polpa que utilizou a hidrólise enzimática combinada com a extração alcalina. As enzimas foram utilizadas para remover seletivamente o material indesejado do conteúdo lignocelulósico. Como as polpas utilizadas nos tratamentos enzimáticos já estavam com teor de hemiceluloses baixo, o efeito das enzimas não foi tão pronunciado.

A hidrólise enzimática foi realizada com a enzima E1 para todos as sequências de branqueamento. As sequências de branqueamento que utilizaram esse tratamento promoveram uma alvura final ligeiramente superior ao tratamento alcalino, 91,6 e 91,3 %ISO, respectivamente. Entretanto, a posição do estágio enzimático ao longo do branqueamento não apresentou diferença em termos de alvura, tanto o tratamento inicial quanto o final, alcançaram o mesmo valor de alvura. O tratamento combinado alcançou um valor intermediário entre o tratamento puramente alcalino e o tratamento somente com enzimas 91,5 %ISO. Bajpai et al. (1994) também reportou a possibilidade de utilizar enzimas como auxiliar de branqueamento. As enzimas quebram a ligação existente entre a lignina e a hemicelulose, assim a alvura final da polpa que sofreu o tratamento enzimático é maior.

Entretanto, a viscosidade após o tratamento enzimático diminuiu, resultado diferente do reportado na literatura. Em seu trabalho, Roncero et al. (2004) observou que a viscosidade se manteve no mesmo valor de antes do tratamento, e, em alguns casos, o resultado foi um leve aumento desse parâmetro.

O comportamento observado para o valor do kappa está apresentado na Figura 18, as polpas tratadas com enzimas obtiveram praticamente o mesmo kappa, 0,7, a polpa que utilizou ambos os tratamentos obteve um valor entre o tratamento enzimático e a extração alcalina e a polpa que utilizou apenas o tratamento alcalino foi o que obteve o menor kappa, 0,1. As enzimas reduziram o kappa ao longo do branqueamento, esse fato, provavelmente, deve-se ao mesmo motivo do incremento da alvura, que devido ao rompimento da ligação entre a lignina e a hemicelulose, parte da lignina foi removida, e assim houve uma redução do kappa. Mas a sequência de branqueamento que utilizou a extração alcalina obteve o menor valor de kappa, visto que esse tratamento solubilizou a hemicelulose, dessa forma a lignina ligada a ela também foi extraída (Sixta, 2006).

Tabela 7 – Sequência de branqueamento da hidrólise enzimática no início do branqueamento

Parâmetro	Pré-O₂	X	D₀	EP	D₁	P
Consistência (%)	12	10	12	12	12	12
Tempo (min)	60	120	30	90	90	90
Temperatura (°C)	90	60	60	70	70	70
ClO ₂ (kg/tas)			5		2	
H ₂ O ₂ (kg/tas)				4		1
NaOH (kg/tas)	18			8		3
H ₂ SO ₄ (kg/tas)		3,6	2,2		0,8	
O ₂ (kg/tas)	18					
Enzima (UI/g)		120				
MgSO ₄ (kg/tas)	5			2		
pH	11,6	6,6	2,6	10,8	4	11,1
Alvura (% ISO)	53,8	59,3	76,9	85,3	91	91,6
kappa	4,7			1,0		0,7
Viscosidade (dm ³ /kg)	788	708		667		632
Reversão de alvura (% ISO)						1,3
Ácido Hexenurônicos (mmol/kg)						0,49

Tabela 8 – Sequência de branqueamento da hidrólise enzimática no final do branqueamento

Parâmetro	Pré-O₂	D₀	EP	D₁	P	X
Consistência (%)	12	12	12	12	12	10
Tempo (min)	60	30	90	90	90	120
Temperatura (°C)	90	60	70	70	70	60
ClO ₂ (kg/tas)		5		2		
H ₂ O ₂ (kg/tas)			4		1	
NaOH (kg/tas)	18		8		3	
H ₂ SO ₄ (kg/tas)		2,2		0,8		
O ₂ (kg/tas)	18					
Enzima (UI/g)						120
MgSO ₄ (kg/tas)	5		2			
pH	11,6	3	11,2	4,3	11	
Alvura (% ISO)	53,8	76,3	85	90,8	91,4	91,6
kappa	4,7		1,3		0,9	0,6
Viscosidade (dm ³ /kg)	788		691		659	651
Reversão de alvura (% ISO)						1,0
Ácido Hexenurônicos (mmol/kg)						0,66

Tabela 9 – Sequência de branqueamento da extração alcalina no final do branqueamento

Parâmetro	Pré-O₂	D₀	EP	D₁	P	CCE
Consistência (%)	12	12	12	12	12	12
Tempo (min)	60	30	90	90	90	30
Temperatura (°C)	90	60	70	70	70	30
ClO ₂ (kg/tas)		5		2		
H ₂ O ₂ (kg/tas)			4		1	
NaOH (kg/tas)	18		8		3	
H ₂ SO ₄ (kg/tas)		2,2		0,8		
O ₂ (kg/tas)	18					
MgSO ₄ (kg/tas)	5		2			
AE (kg/tas)						623,3
pH	11,6	3,0	11,3	4,2	11,0	
Alvura (% ISO)	53,8	76,4	85,4	90,7	91,4	91,3
kappa	4,7		1,2		0,7	0,1
Viscosidade (dm ³ /kg)	788		688		657	688
Reversão de alvura (% ISO)						1,4
Ácido Hexenurônicos (mmol/kg)						0,42

Tabela 10 – Sequência de branqueamento da hidrólise enzimática combinada com extração alcalina

Parâmetro	Pré-O ₂	X	D ₀	EP	D ₁	P	CCE
Consistência (%)	12	10	12	12	12	12	12
Tempo (min)	60	120	30	90	90	90	30
Temperatura (°C)	90	60	60	70	70	70	30
ClO ₂ (kg/tas)			5,0		2,0		
H ₂ O ₂ (kg/tas)				4,0		1,0	
NaOH (kg/tas)	18,0			8,0		3,0	
H ₂ SO ₄ (kg/tas)		3,6	2,2		0,8		
O ₂ (kg/tas)	18,0						
Enzima (UI/g)		120					
MgSO ₄ (kg/tas)	5,0			2,0			
AE (kg/tas)							513,3
pH	11,6	6,6	2,5	11,4	4,2	11,1	
Alvura (% ISO)	53,8	59,3	77,0	86,1	91,0	91,6	91,5
Kappa	4,7			1,1		0,8	0,3
Viscosidade (dm ³ /kg)	788	713		670		633	648
Reversão de alvura (% ISO)							1,3
Ácido Hexenurônicos (mmol/kg)							0,47

As polpas que sofreram o tratamento enzimático apresentaram valores de viscosidade semelhantes, em torno de 644 dm³/kg. Entretanto, a polpa que passou pelo tratamento antes do branqueamento que apresentou viscosidade mais baixa 632 dm³/kg (Figura 18). Provavelmente, isso ocorreu por uma maior exposição da celulose aos químicos utilizados no branqueamento, assim, a cadeia de celulose sofreu um maior ataque químico reduzindo o grau de polimerização médio ().

Esse valor não foi observado no tratamento combinado porque a extração alcalina removeu os carboidratos de cadeia curta, isso se refletiu na viscosidade da polpa que recuperou parte da viscosidade perdida no tratamento enzimático.

O mesmo efeito de remoção dos carboidratos de cadeia curta ocorreu para a polpa que sofreu apenas a extração alcalina, por isso o valor de viscosidade dessa polpa celulósicas foi o maior entre as polpas solúveis produzidas.

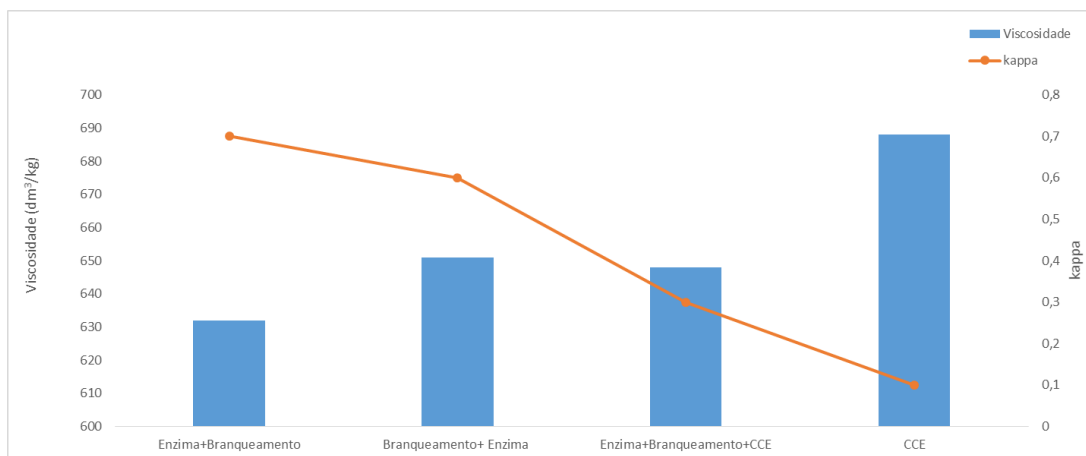


Figura 18 - Viscosidade e kappa das sequências de branqueamento com enzimas, extração alcalina e combinação dos tratamentos

Os valores de S10 e S18 correspondem à quantidade de material que foi dissolvido por uma solução de NaOH a uma concentração de 10 e 18 %, respectivamente. Os resultados dessa análise nas polpas produzidas estão apresentados na Figura 19. A solubilidade em NaOH 10% foi semelhante para ambas as polpas que sofreram hidrólise enzimática, em torno de 3,2%. O tratamento combinado obteve uma menor quantidade de material solubilizado, 2,7%, e o tratamento puramente alcalino alcançou a menor quantidade de material solubilizado, 2,3%.

Já solubilidade em NaOH 18% foi maior no branqueamento que utilizou o estágio enzimático no último estágio, 3,0%. O branqueamento que utilizou a enzima no início do branqueamento, 2,1%. Em seguida o tratamento combinado e por fim o tratamento alcalino, com 1,5 e 1,1% respectivamente.

O material que foi solubilizado na concentração de 10% corresponde a quantidade de polímeros de cadeia curta presente na polpa, ou seja, cadeias de celulose degradada e hemicelulose. Enquanto que o material que não foi solubilizado na concentração de 18% corresponde apenas à hemicelulose (Tappi, 2000).

Como o hidróxido de sódio tem um poder de penetração maior que a enzima, a extração de hemicelulose é mais eficiente quando comparada à hidrólise enzimática. Além disso, a extração alcalina também remove cadeias de celulose degradada presentes na polpa (Sixta, 2006). Esse efeito não é observado com a utilização de enzimas, uma vez que as reações com as enzimas são específicas, dessa forma a celulose degradada não é removida (Buchert, 1994).

Os valores de α -celulose correspondem ao material resistente a uma solução alcalina a 17,5% de concentração de NaOH. Os resultados seguiram a tendência dos

valores observados de S10, na qual os tratamentos enzimáticos alcançaram aproximadamente o mesmo resultado de α -celulose, 94,4%, o tratamento combinado obteve um teor de 97,8% e a extração alcalina 98,2%.

Além de produzir uma polpa celulósica com maior grau de pureza, a polpa que é tratada pelo processo alcalino apresenta uma distribuição molecular mais estreita, ou seja, não apresenta carboidratos com diferentes tamanhos de cadeia polimérica (Sixta, 2006). Essa característica confere uma maior qualidade à polpa e, dessa forma, pode ser utilizada como matéria prima para produtos que necessitam de maior resistência (Krassig, 1993).

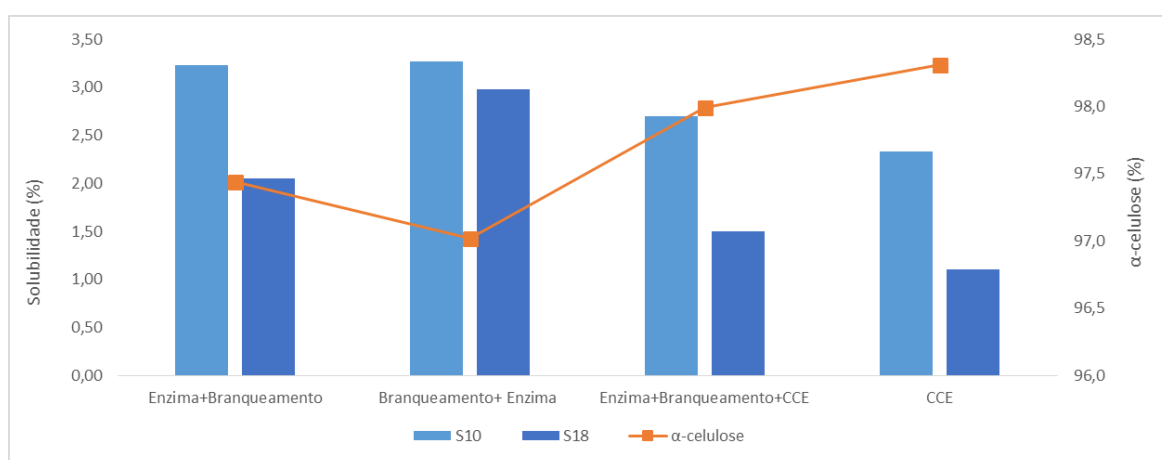


Figura 19 - Solubilidade em álcali e teor de α -celulose das sequências de branqueamento com enzimas, extração alcalina e combinação dos tratamentos

4.5. Simulação da lavagem da extração alcalina

A remoção do álcali após o tratamento alcalino a frio é difícil, e uma lavagem eficiente é necessária, tanto para evitar perdas de álcali quanto para evitar a reprecipitação de hemiceluloses (Hinck, 1985).

A reprecipitação pode ocorrer devido a redução do pH do meio, assim as hemiceluloses que estavam em solução se precipitam na superfície da fibra, como ocorre ao final do cozimento. A reprecipitação de hemiceluloses é indesejada no processo, uma vez que reduz a eficiência de remoção da extração alcalina. Dessa forma, polpa produzida poderá não atingir as especificações por não haver outro estágio capaz de remover as hemiceluloses residuais.

Além da reprecipitação, outro fator que é influenciado pela etapa de lavagem é a recuperação do sódio presente na solução. Industrialmente, a extração alcalina utiliza o

licor branco oxidado para remover a hemicelulose da polpa celulósica. Então, para que o processo de produção de celulose solúvel se torne viável economicamente, faz-se necessário a recuperação do sódio. Essa recuperação acontece na medida que o licor utilizado é incorporado ao ciclo de recuperação química do processo kraft.

A simulação visou reproduzir o processo de lavagem do estágio de extração alcalina de uma planta industrial, que contempla dois filtros e uma prensa, sendo que a prensa fica disposta entre os filtros. A Figura 20 apresenta esquematicamente esse processo.

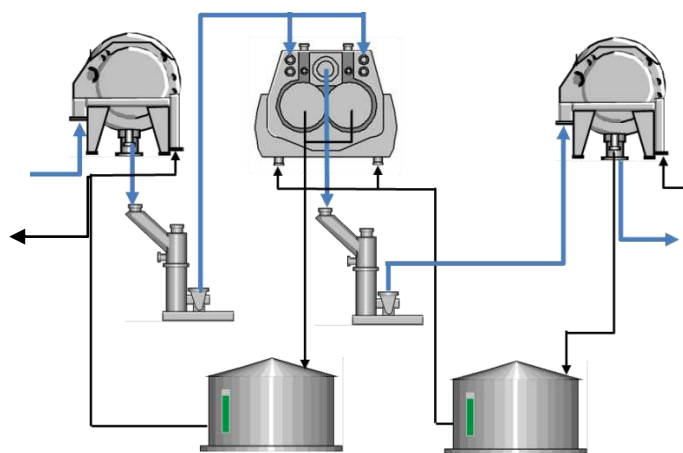


Figura 20 - Esquema da etapa de lavagem do estágio CCE composta por filtro-prensa-filtro

O teste simulou a etapa de lavagem do estágio de extração alcalina para duas condições de operação, que foram as consistências, 12 e 17%. O último estágio da lavagem foi alimentado com água industrial e os estágios anteriores foram alimentados com o filtrado dos estágios seguintes, ou seja, em contracorrente em relação à passagem da polpa. Em seguida, o filtrado que saiu da etapa de lavagem e seria incorporado ao ciclo de recuperação licor, foi titulado e por balanço de massa determinou-se o teor de sódio que se manteve ligado à polpa. O resultado encontrado está na Tabela 11.

Tabela 11 - Perda alcalina após a lavagem do estágio CCE

	Consistência	
	12 %	17 %
Carga de AE adicionada (kg/tsa)	623,3	415,0
Carga de AE para recuperação (kg/tsa)	493,5	371,6
Perda com a polpa (kg/tsa)	129,8	43,4

A polpa que sofreu a extração alcalina em uma consistência de 12% teve uma perda de álcali de 129 kg/ton, enquanto que a extração na consistência de 17% perdeu 43,4 kg de álcali/ton , um valor 66% menor. Essas perdas representam 20 e 10 % em relação à adição de álcali na entrada do estágio de extração, respectivamente. Essa perda poderia ser reduzida se aumentassem os estágios de lavagem, mas isso acarretaria em elevados custos de investimentos (Sixta, 2006).

A quantidade de álcali que foi perdida com a polpa está relacionada ao sódio que ficou ligado quimicamente à celulose na forma de Na-celulose. Na extração realizada na consistência de 12% há uma maior disponibilidade de água livre presente na mistura, isso permite uma maior penetração de álcali na parede celular, assim há uma maior conversão da celulose I em Na-celulose que na secagem será convertida em celulose II. Por outro lado, na consistência de 17% há uma menor quantidade de água livre, por isso não há o rompimento das ligações de hidrogênio que impossibilita a penetração de álcali.

5. CONCLUSÃO

A partir dos estudos com as enzimas concluiu-se que duas das enzimas estudadas apresentaram pH ótimo entre 6,5 e 7,5, enquanto que para as outras duas o pH ótimo foi acima de 8. A temperatura ideal para as mesmas enzimas ocorreu na faixa de 60 a 80°C para todas as enzimas estudadas.

Além disso, a partir do estudo de extração alcalina chegou-se à conclusão de que a condição ideal para se trabalhar é temperatura e consistência mais baixas e alta concentração de álcali, dessa forma obtém-se a maior remoção de hemicelulose. O tempo foi outro parâmetro estudado, mas não teve impacto na remoção das hemiceluloses.

A produção de polpa solúvel grau acetato foi possível utilizando a combinação do tratamento enzimático com a extração alcalina, mas a polpa produzida utilizando apenas o tratamento CCE obteve uma qualidade superior nos parâmetros analisados.

A simulação da lavagem do estágio CCE mostrou que a perda de álcali na consistência de 12% é cerca de 66% maior que na consistência de 17%.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAJPAI, P.; BHARDWAJ, N.K.; BAJPAI, P.K.; JAUHARI, M.B. **The impact of xylanases on bleaching of eucalyptus kraft pulp.** Journal of biotechnology, 1994.
- BARBA, C.; MONTANÉ, D.; RINAUDO M.; FARRIOL, X. **Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis.** Cellulose vol 9 p 319-326.
- BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; KANTELINEN, A.; VIKARI, L. **Application of xylanases in the pulp and paper industry.** Bioresource Technology, 1995.
- BURCHARD, W. **Solubility and solution structure of cellulose derivatives.** Cellulose, v.10, p.23, 2003.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. **Enhancing the Reactivity and Strength of Cotton Fibres.** J. Appl. Polym. Sci., v.45, p.967, 1992.
- COLODETTE, J.L. **Curso de Química da Madeira.** Viçosa: UFV, 2005. 230 p.
- D'ALMEIDA, M.L.O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos.** 2nd ed. v.1, São Paulo, IPT, 1988.
- DAWSEY, T.R.; MCCORMICK, C.L. **The Lithium Chloride/Dimethylacetamide Solvent for Cellulose: A Literature Review.** J. Macromolecular Science, Part C. vol. 30, 1990.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and paper chemistry and technology.** v. 2. De Gruyter, 2009.
- EL SEOUD, O.A.; MARSON, G.A.; CIACCO, G.T.; FROLLINI, E. **An efficient, one-pot acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions.** Macromol. Chem. Phys., v.201, p.882, 2000
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- FIDALE, L.C. **Biopolímeros Modificados: Aspectos de Derivatização de Celulose sob Condições Homogêneas de Reação.** Tese de Doutorado em Química (Química Orgânica), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 248p., 2010.
- FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M. **Processo de pré-hidrolise/ Kraft para produção de celulose para dissolução a partir da madeira de eucalipto.** O Papel, v.XL, p. 54-62, ago. 1979.
- FRENCH, A.D. **Cellulose Chemistry and its Applications.** Nevell, T.P. e Zeronian, S.H. eds. Chichester: Ellis Hordwood, 1985.
- KERR, A. J. **Prehydrolysis - Kraft Pulping of New Zealand Beech.** Appita Journal, v.30, n.2, sep. 1976.

KLEMM D.; PHILIPP B.; HEINZE T.; HEINZE U.; WAGENKNECHT W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. v 2, 1 ed. Wiley-VCH. Weinheim, 1998.

KRÄSSIG, H. **Cellulose: Structure, accessibility and reactivity**. Gordon and Breach Science Publishers. Yverdon, 1993.

KULKARNI, N; SHENDYE, A; RAO, M. **Molecular and biotechnological aspects of xylanases**. FEMS Microbiology Review, v. 23, p.411-456, 1999.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica**, São Paulo: Sarvier, 1995.

LEUGERING, H.J. **Zur Kenntnis der Zellstoffveredelung durch Heissalkalisierung**. Das Papier, 1953.

LIU, W.; ZHOU, S; QI, X; PU, J. **Preparation of acetate-grade dissolving pulp from eucalyptus by processes including alkaline pretreatment and combined post-treatments with xylanase and alkali**. Tappi, vol 12, n 9, 2013.

MANHÃES, G. F.; LIMA, A. F. **A special dissolving pulp from eucalyptus**. In: **Oral Presentations, Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components**. 7th. Belo Horizonte, 2001. Proceedings..., Universidade Federal de Viçosa/Viçosa-MG, 2001. Session XII, p. 417-422.

MILLER, G.L. **Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar**. Anal. Chem., Washington, D.C., v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MORGENSTERN, B.; KAMMER, H. N. **Solvation in Cellulose-LiCl-DMAc solutions**. Trends in Polymer Science. v. 4, n. 3, p 87-92, 1996.

MOTTA, V. T.; **Bioquímica**. São Paulo MedBook, 2011

O'SULLIVAN, A. **Cellulose: the structure slowly unravels**. Cellulose, v.4, p.173, 1997.

PATRICK, K. **Dissolving pulp gold rush in high gear**. Paper 360°, September/October 2011.

PUBLIO, R. **Aplicação de celulases no refino de fibras celulósicas kraft branqueadas de eucalipto**. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2012.

RICHTER, G. A. **Production of high alpha-cellulose wood pulps and their properties**. Tappi, v. 38, n. 3, March 1955.

RISI. **Global dissolving pulp demand continues to expand rapidly: Led by substitution of viscose staple fiber for cotton and synthetics in the textile fiber market**. 2013. Disponível em: <www.risiinfo.com>. Acesso em: 01 fev 2016.

RONCERO, M.; TORRES, A.; COLOM, J.; VIDAL, T. **The effect of xylanase on lignocellulosic components during the bleaching of wood pulps.** Bioresource Technology, 2004.

ROWLAND, S.P.; WADE, C.P.; BERTONIERE, N.R. **Pore structure analysis of purified, sodium hydroxide-treated and liquid ammonia-treated cotton celluloses.** J. Appl. Polym. Sci., v.29, p.1763, 2001.

RYDHOLM, S. A.; **Pulping processes**, vol 2. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1985

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **Scan Test Methods.** 1993.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp.** v. 1, Wiley-VHC. Weinheim, 2006.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications.** New York: Academic Press, 1993.

TASKER, S.; BADYAL, J.P.S.; BACKSON, S.C.E.; RICHARDS, R.W. Hydroxyl accessibility in celluloses. Polymer, v.35, p.4717, 1994.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods.** Atlanta: TAPPI, 2000.

VOET, D; VOET, P; PRATT, C. **Fundamentos de Bioquímica – A vida em nível Molecular.** 4.ed, Artmed. Porto Alegre, 2013.

WONG, K.K.Y.; TAN, L.U.L.; SADDLER, J.N. **Multiplicity of beta-1,4-xylanase in microorganisms: function, properties and applications.** Microbiology Reviews, v. 52, n. 13, p. 305-317, 1988.

PIMENTA, L.R.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; SHIN, N.H. **Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids.** Viçosa. Universidade Federal de Viçosa, 2006.

KAUTTO, J.; SAUKKONEN, E.; HENRICSON, K. **Digestibility and paper-making properties of prehydrolyzed softwood chips.** Bioresources, v. 5, n. 4, 2010.

BORGARDS, A., A. LIMA, H. SIXTA. **Cold caustic extraction of various hardwood dissolving pulps.** Internal Report, R&D Lenzing AG, 1998.

SAITO, G.-I., **The behaviour of cellulose in solutions of alkalis.** Kolloid-Beihefte, 1939; 49: 365–366.

BARTUNEK, R. **The reactions, swelling and solution of cellulose in solutions of electrolytes.** Das Papier, 1953; 7: 153–158.

SAKA, S; MATSUMURA, H. **Wood Pulp Manufacturing and quality characteristics.** Macromolecular Symposia, 2004, v. 208, p 37-48

ARNOUL-JARRIAULT, B.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; HEUX, L. **Upgrading softwood bleached kraft pulp to dissolving pulp by cold caustic treatment and acid-hot caustic treatment.** Industrial Crops and Products, 2015, v. 65, p 565-571.

BORREGA, M.; SIXTA, H. **Purification of cellulosic pulp by hot water extraction.** Cellulose, 2013, v. 20, p 2803–2812.