

JULIO BUSCHINELLI

Procuramento de Cátedra

PQI:

SÔBRE A DIGESTÃO ALCALINA
NA INDUSTRIALIZAÇÃO DO
SABUGO DE MILHO

Tese de concurso à Cátedra n.º 28
Química Industrial da Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo

SÃO PAULO

1 9 6 8

À memória de meus pais.

À minha espôsa.

A meus filhos.

PREFÁCIO

A nossa agricultura, que se situa entre as primeiras do mundo, fornece resíduos como sabugo de milho, casca de arroz, bagaço de cana, etc., praticamente sem valor econômico entre nós. Entretanto, trata-se de materiais ricos em pentosanas que são fontes potenciais de furfural, produto que ainda não é fabricado no Brasil, sendo quase totalmente importado dos Estados Unidos da América do Norte.

Os processos de fabricação de furfural são ainda baseados na digestão ácida da matéria prima - hidrólise de pentosanas a pentoses, seguida da desidratação de pentoses a furfural. Aliás, já tivemos oportunidade de publicar trabalhos nesse sentido (1), sempre usando o sabugo de milho, pois se trata de um material com alto potencial em furfural (cêrca de 22%, base material sêco) e ótimas características de tratamento, não só mecânicas (fragmentação, etc.), como químicas (digestões, etc.).

Sempre com a atenção voltada para aproveitamento do sabugo de milho para fins industriais e tendo em vista o furfural e a celulose procuramos um outro caminho que não o da digestão ácida, imediata da matéria prima.

AGRADECIMENTOS

Cumpre-nos deixar aqui os nossos mais profundos agradecimentos ao Professor Doutor Paulo Guimarães da Fonseca, nosso ilustre mestre, cujo incentivo nos conduziu à presente obra; ao Professor Doutor Boris Schneiderman, cuja dedicação tornou possível os trabalhos estatísticos desta tese e que muito nos tem ajudado na discussão das técnicas utilizadas e dos resultados obtidos.

Agradecemos outrossim à Diretoria da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, na pessoa do Prof. Dr. Oswaldo Fadigas Fontes Torres, o interesse demonstrado pelo presente trabalho e as facilidades concedidas; ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, na pessoa do Eng^o Beatriz Vera Pozzi Redko, pela execução de várias análises ligadas à presente tese; ao Instrutor Eng^o Aida de M. Pullin Dal Sasso, pelo auxílio na coleta de dados bibliográficos; ao Prof. Dr. Giovanni Brunello, atual regente da Cátedra nº 7 da EPUSP, pela cessão de vários aparelhos e instrumentos indispensáveis para a realização de parte dos trabalhos experimentais; ao Prof. Dr. Marcello de Moura Campos, Professor Catedrático de Química Orgânica da EPUSP, pela gentileza em por à nossa disposição o secretário da referida Cátedra.

Finalmente, desejamos deixar aqui consignados os nossos agradecimentos aos auxiliares de laboratório desta Cátedra, Srs. Yasuo Ogaki, José Rodrigues Sevilla e Carlos Guedes de Castro, pela eficiente ajuda prestada; ao Eng^o Fausto Spertini pelo auxílio na realização dos cálculos desenvolvidos no presente trabalho e ao Sr. Carlos Roberto Marques pela dedicação na datilografia da presente tese.

SIMBOLOGIA, NOMENCLATURA E UNIDADES

Não havendo indicação expressa em contrário, os símbolos que constam da presente tese têm os significados abaixo e são expressos nas unidades seguintes:

d	-	densidade
d ₁	-	material leve (sabugo moído arrastado na ventilação)
d ₂	-	material denso (sabugo moído residual depois da ventilação)
F	-	variável de Snedecor (Estatística)
Ø	-	número de graus de liberdade (Estatística)
g	-	granulometria
g ₁	-	material fino (Sabugo moído) de granulometria menor do que 14 mesh ("Tyler standard Sieve series")
g ₂	-	material grosso (Sabugo moído) de granulometria maior do que 14 mesh
g ₁ d ₁	-	material fino leve
g ₁ d ₂	-	material fino denso
g ₂ d ₁	-	material grosso leve
g ₂ d ₂	-	material grosso denso
g/ml	-	grama por mililitro
P	-	probabilidade de ocorrência ao acaso, de valores maiores do que observado, % (Estatística)
p	-	pressão, Kg/cm ²
Qm	-	quadrado médio correspondente à Fonte de variação citada (Estatística)
s=s(x)	-	estimativa do desvio padrão de uma variável x qualquer, unidades de x
s ² =s ² (x)	-	estimativa da variância ^{de} x, unidades de x ao quadrado
Sq	-	soma de quadrados correspondentes à Fonte de Variação citada (Estatística)
T	-	total geral (Estatística)
t	-	temperatura, °C
t ₁	-	"temperatura" básica de autoclavagem, 109,8°C
t ₂	-	"Temperatura" básica de autoclavagem, 132,3°C
θ	-	tempo, hora
θ ₁	-	tempo, 1/2 hora
θ ₂	-	tempo, 1 1/2 hora
θ ₁ t ₁	-	1/2 hora de autoclavagem em 109,8°C
θ ₁ t ₂	-	1/2 hora de autoclavagem em 132,3°C
θ ₂ t ₁	-	1 1/2 hora de autoclavagem em 109,8°C
θ ₂ t ₂	-	1 1/2 hora de autoclavagem em 132,3°C
θt, θg, ...		
θtg, θtgd	-	interação de fatores (Estatística)
x	-	uma variável qualquer, dimensional ou adimensional
\bar{x}	-	média aritmética de um conjunto de valores x _i , mesmas unidades de x

Í N D I C E

<u>P R E F Á C I O</u>	
<u>A G R A D E C I M E N T O S</u>	
<u>S I M B O L O G I A</u>	
<u>I N T R O D U Ç Ã O</u>	1
<u>CAPÍTULO I - COMPONENTES DO SABUGO</u>	3
Hemiceluloses	3
Tipos de celulose	5
Lignina	6
<u>CAPÍTULO II - MATÉRIAS-PRIMAS DA FABRICAÇÃO DO FURFURAL</u>	8
Aspecto econômico	11
<u>CAPÍTULO III - APLICAÇÕES DO FURFURAL</u>	14
Furfural: solvente seletivo	14
Outras aplicações do furfural	15
<u>CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS</u>	18
Matéria-prima das experiências	18
Reagentes	18
Aparelhagem utilizada	18
Método de trabalho	19
Métodos de análise química adotados	20
<u>CAPÍTULO V - TRABALHOS EXPERIMENTAIS</u>	25
Fracionamento mecânico do sabugo	25
Densidade aparente das subfrações	28
Análise química das subfrações	29
Extração de pectinas	32
Filtrado da extração de "pectinas"	34
Furfural de "pectinas" das subfrações	35
Extração de lignina	37
Filtrados da extração de "lignina"	39
Furfural dos extratos de "lignina"	39
Digestão alcalina das subfrações	41
Filtração dos extratos	43
Filtrados das autoclavagens	44
Furfural de extratos da digestão alcalina	46
<u>CAPÍTULO VI - OBTENÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS (CELULOSE E HEMICELULOSSES)</u>	49
Escolha do delineamento estatístico	49

Esquema das digestões em autoclave	49
Considerações sôbre a análise estatística	54
<u>CAPÍTULO VII - COMENTÁRIOS</u>	61
<u>C O N C L U S Õ E S</u>	73
<u>R E S U M O</u>	74
<u>S U M M A R Y</u>	76
<u>B I B L I O G R A F I A</u>	77

I N T R O D U Ç Ã O

O estágio atual do desenvolvimento da tecnologia da obtenção do furfural está universalmente ligado à digestão ácida de resíduos vegetais.

Em consulta à literatura especializada dos últimos anos, observa-se ' esforços de pesquisadores visando aperfeiçoar o método clássico de fabricação de furfural utilizando resíduos, particularmente o sabugo. Entre êstes podemos citar: Nakhmanovich (2) - "Cinética da hidrólise de pentoses do sabugo"; Nobile e Pollastrini (3) - "Produção simultânea de furfural, compostos heterocíclicos e lineares, de pentosanas solubilizadas e pentoses"; Konovalov e Sharkov (4) - "Produção de furfural por tratamentos do sabugo com ácido sulfúrico e sulfato de alumínio"; Kul'nevich e col. (5) - "Síntese ' contínua de furfural"; Kul'nevich e col. (6) - "Ação do oxigênio na produção de furfural por um método direto"; Kul'nevich e col. (7) - "Desidratação de hidrolisados de pentosanas em altas temperaturas"; Konovalov e Sharkov (8) - "Atividade catalítica de ácidos na conversão de xilose a furfural"; Frantisek Ocerrasek e col.(9) - "D-Xilose"; Fischgold e col.(10) - ' "Uso experimental do sabugo de milho para fabricação de papel"; Andrej Zelnik e col.(11) - "Produção contínua de furfural e ácido acético"; Yohio Tsunajisaka e Shigeyuki Takenishi (12) - "A química de hemiceluloses".

Não obstante as contribuições dadas pelos estudiosos no assunto, o ' processo de digestão ácida em escala industrial não atinge níveis satisfatórios (13).

As razões acima expostas levaram-nos à procura de processos modificados que tornassem economicamente mais vantajosa a obtenção do furfural através quer do aumento de rendimento, quer de aproveitamento de subprodutos do sabugo, principalmente no que diz respeito à celulose, lignina e pectinas , até aqui inaproveitáveis.

O processo desenvolvido consiste na extração inicial de pectinas e lignina seguido de digestão alcalina do resíduo dêste tratamento em autoclave, resultando outro resíduo (celulose) e extrato, que convenientemente tratado fornecerá o furfural.

Embora seja do nosso conhecimento que durante a extração de pectinas' e lignina uma parte de precursores de furfural fica retida no extrato e outra parte se degrada, concentramos nossa atenção nesse processo devido à facilidade, rapidez e baixo custo de obtenção de furfural através da eliminação daqueles constituintes.

Procuramos no presente trabalho estudar a viabilidade de fabricação ' de furfural a partir do sabugo previamente tratado, demonstrar que a economia obtida na produção dêsse composto, aliada à maior facilidade operacional e ao aproveitamento de subprodutos, torna o método de digestão alcalina economicamente interessante. Além do mais a lignina do sabugo, embora presente em proporções baixas, é de uma qualidade especial, dando margem à ob-

tenção de subprodutos de real valor.

A possibilidade de ter na autoclavagem final uma fonte rica em xilose de pureza presumivelmente maior do que a normalmente obtida (produto pré-refinado por assim dizer) aliada ao rendimento do processo soma-se às vantagens acima enumeradas.

Como observamos e conforme a literatura cita (14,15), um tratamento enérgico na eliminação de pectinas e lignina conduz a perdas excessivas de precursores de furfural; limitamos nas condições iniciais de realização do processo a pressão, fixando-a ambiente, pois o objetivo de nossa pesquisa foi a obtenção de furfural, tendo como subproduto celulose química.

C A P Í T U L O I

C O M P O N E N T E S D O S A B U G O

O sabugo contém hemiceluloses, celulose, lignina e outros componentes em proporções relativamente baixas. Entretanto, salientamos as pectinas, pois se trata de material que, além de inúmeras aplicações, notadamente na indústria alimentícia e farmacêutica, é também precursor de furfural. Podemos ainda citar as metilpentosanas, que têm comportamento mais ou menos idêntico ao das pentosanas, em meio ácido. Finalmente, podemos incluir as cinzas, cujas percentagens podem assumir valores, conforme tipo de solo, adubação, etc..

Hemiceluloses

O termo hemiceluloses designa um grupo de carboidratos constituintes do tecido vegetal que são mais sensíveis à ação de ácidos e álcalis diluídos do que a celulose. Dissolvem-se em álcalis diluídos com relativa facilidade, mesmo à temperatura ambiente, e são rapidamente hidrolisados em pentoses e hexoses. Conclui-se, portanto, que o conceito de hemiceluloses inclui carboidratos poliméricos formados de unidades monoméricas com cinco e seis átomos de carbono, respectivamente pentosanas e hexosanas. O grau de polimerização é bem menor do que o da celulose. Assim, o grau de polimerização médio da celulose natural é de cerca de 3 500, enquanto que as hemiceluloses naturais, como as da bétula, têm grau de polimerização de aproximadamente 180 (16). Evidentemente, durante a extração da hemicelulose este grau de polimerização diminui por despolimerização, podendo haver inclusive degradação.

Em vista das pentosanas e hexosanas serem polímeros de anidridos de pentoses e hexoses, elas têm seus nomes genéricos: xilana, a que dá xilose por hidrólise; arabana, a que fornece arabinose, etc..

A xilana é o principal representante de pentosanas, em tecidos vegetais é mais comumente encontrada e em maiores proporções do que a arabana, que é um constituinte de substâncias pécticas. A arabana não tem sido encontrada como polímero puro, a não ser no grupo péctico (17). Pelo fato da arabinose resultar da hidrólise de madeiras, há autores que consideram que a arabana existe nas madeiras como um polímero constituído de um único tipo de unidade monomérica, o que não tem sido confirmado (18).

Vários pesquisadores (19) ressaltam que hemiceluloses contém, além de unidades de anidridos de pentoses e de hexoses, constituintes que dão ácidos urônicos por hidrólise ácida. Os ácidos urônicos dão pentoses em meio ácido. Tem-se, portanto, um outro componente de tecidos vegetais, que é ponto de partida de furfural. Hemiceluloses deste tipo são denominadas poliurô

nides. A maioria delas está associada com a lignina, entretanto algumas existem com a celulose. A forte ligação entre poliuronides e lignina impede a remoção desta sem perda parcial de poliuronides. Outros constituintes de estrutura análoga são as metilpentosanas, que dão por hidrólise metilpentose, que desidratada fornece o metilfurfural. Metilpentosanas raramente se encontram em percentagens maiores do que 3% em tecidos vegetais.

A função biológica de hemiceluloses nas plantas não está completamente esclarecida. Alguns autores (18) as dividem de acordo com a função que desempenham na planta, em hemiceluloses de reserva, as quais juntamente com o amido, servem de alimento da planta, principalmente promovendo o seu crescimento; e hemiceluloses construtivas ou estruturais. Estas participam da composição das paredes celulares como adesivos e material de construção e servindo como elemento elástico lamelar pela função que tem por causa da permeabilidade. As primeiras fornecem principalmente hexoses, as segundas sobretudo pentoses (a xilose em geral, e em maior escala que a arabinose). As hemiceluloses de reserva predominam em sementes, e as estruturais, em madeiras, palhas invólucros de sementes, etc..

Vê-se então a complexidade que existe no estudo de produtos vegetais que se usam como matéria prima na fabricação de furfural.

O comportamento físico-químico de hemiceluloses pode influir no rendimento de sua extração de tecidos vegetais. De acordo com Walker (20), licorres de digestão alcalina são mais ricos em hemiceluloses nos primeiros estágios do cozimento, pois à medida que o processo prossegue há readsorção de xilana pela celulose. A readsorção é favorecida pelo decréscimo da concentração de álcali (por neutralização por ácidos que provém de fenômenos de degradação), aumentando as forças intermoleculares entre a xilana e celulose. Tem-se então um efeito que compete com a degradação de hemiceluloses.

Se bem que na fabricação de polpa para papel não seja conveniente remover totalmente as hemiceluloses porque facilitam as transformações almejadas nas holandesas pelo seu caráter altamente hidrófilo, conduzindo a uma maior resistência à tração e à ruptura do produto final (ainda que torne o papel mais sensível ao envelhecimento), já quando se trata de celulose química (para rayon a viscose, celofane, ésteres de celulose, etc.) deve-se eliminar por completo as hemiceluloses, por causa das complicações que surgem na filtração do colódio.

As hemiceluloses são geralmente extraídas de madeiras e resíduos vegetais por tratamento com soluções diluídas de álcalis, sendo satisfatórias soluções de hidróxido de sódio a 4%. Recomenda-se isolar previamente pectinas e lignina (19). Os extratos alcalinos que contêm as hemiceluloses podem ser separados em frações distintas quanto à solubilidade em água e solvente orgânico. Finalmente, os produtos de hidrólise das frações podem ser identificados pelo poder rotatório, características dos compostos de condensação com aminas, etc. (21).

Com referência a hemiceluloses de sabugo e de farelo de trigo, Norris e Preece (19) obtiveram quatro frações distintas quanto à solubilidade em água e percentagens de pentosanas, metilpentosanas e anidrido urônico. A tabela nº 1 dá a composição de alguns resíduos vegetais ricos em pentosanas. A título de comparação foram incluídos dois tipos de madeiras. Em geral, em madeiras moles as percentagens de hemiceluloses variam entre cerca de 15 e 18% e de 22 a 34% nas madeiras duras.

Tabela nº 1

M A T E R I A L	COMPONENTES % (Base: material sêco em estufa)					
	Polissacarídeos facilmente hidrolisados	Polissacarídeos hidrolisados com dificuldade	Pentosana	Celulose	Lignina	Cinzas
casca de girassol	21,90	35,40	23,25	28,70	27,90	1,24
sabugo de milho	35,00	-	37,30	32,80	13,70	1,63
casca de caroço de algodão	26,50	40,45	23,30	48,52	31,97	2,05
farelo de aveia	34,72	28,62	33,60	28,90	17,17	7,74
farelo de arroz	18,10	29,05	10,09	27,90	18,96	18,00
bagaço de cana	21,05	38,90	22,46	36,55	20,80	3,41
haste de algodoeiro	20,55	38,32	15,11	35,95	25,63	3,54
resíduo da extração de tanino	20,79	37,35	19,75	36,70	27,51	0,52
Pinho	24,03	40,97	10,50	36,87	27,30	0,20
Bétula	31,20	34,37	19,70	32,06	21,21	0,35

Verifica-se pela tabela nº 1 que a soma das percentagens constituintes de cada um dos materiais que constam da mesma tabela ultrapassa de longe 100%. Isso é devido ao fato de um mesmo constituinte (pentosanas por exemplo) se achar computado mais de uma vez no cálculo das percentagens. Parece-nos que o autor (Nikitin) tenha inserido na tabela as colunas "polissacarídeos facilmente hidrolisados" e "polissacarídeos hidrolisados com dificuldade" para mostrar os diferentes comportamentos daqueles materiais face à hidrólise.

Tipos de celulose

As denominações celulose alfa, celulose beta e celulose gama, foram introduzidas por Cross & Bevan em 1904. Designam as frações de uma dada celulose, separadas pela ação de uma solução mercerisante (solução de hidró-

xido de sódio de 17 a 35%) em condições específicas (18). Em geral é usada uma solução de hidróxido de sódio a 17,5% a 20°C. Celulose alfa que define a celulose "verdadeira" é a fração insolúvel na solução alcalina; a celulose beta se dissolve mas precipita por adição de ácido (ácido acético é o mais usado). Acredita-se que a celulose beta não existe na madeira; é um produto de degradação da celulose alfa. Celulose gama é a fração solúvel na solução alcalina e que não precipita pela adição de ácido.

A dosagem de celulose alfa, beta e gama em polpas de madeira para papel e outras celuloses industriais é medida de rotina que acompanha a fabricação daqueles materiais, particularmente na indústria de rayon à viscosidade química. Celulose alfa indica a celulose normal, a beta dá uma medida da celulose degradada, e a gama é uma indicação da hemicelulose natural. Os valores das percentagens das celuloses beta e gama dão idéia da maior ou menor facilidade do branqueamento da polpa.

Lignina

É um dos componentes de madeiras que ocorrem em altas porcentagens - (de cerca de 17 a 32%, base material seco). A distribuição de lignina em um mesmo material não é uniforme. Há partes de uma mesma madeira que podem ter percentagens como 32 e 70% (22). A natureza química de lignina é extremamente complexa; parece variar com as diferentes espécies de madeiras e com a idade de madeiras de uma mesma espécie (23). Além disso, é difícil isolar a lignina na sua forma original. Informações sobre suas propriedades, que se encontram na literatura, em geral originam de lignina natural. Indubitavelmente são grandes os progressos que anualmente aparecem (há mais de 100 anos) no campo da química da lignina.

"The term "lignin" cannot be considered to be the designation of a constitutionally defined compound; it is rather a collective term for a group or system of high-molecular, amorphous compounds that are chemically very closely related in the same sense as are other natural high-molecular products such as cellulose, the hemiceluloses, starch and proteins" (24). Lignina não tem grau de polimerização tão alto como a celulose.

A maioria dos pesquisadores na química da lignina considera que a massa molecular da unidade monomérica é de cerca de 840, pois esse valor concorda com a maioria dos resultados analíticos. Hess (25) dá valores de 2800 a 6700 para massas moleculares da lignina (que correspondem, portanto, a um grau de polimerização entre 3 e 8). Porém outros autores dão valores que vão de 300 (!) a 140.000. Muitos valores para lignina nativa e álcali-lignina situam-se entre 800 e 10.000 (22). Evidentemente os resultados acima referem-se a massas moleculares médias, pois trata-se de sistema polimolecular.

Lignina distingue-se fundamentalmente de polissacarídeos, como celulose e hemicelulose, por não se hidrolisar sob ação de ácidos; resiste ao tra

tamento ácido. Aliás, essa diferença é usada para separar lignina de polisacarídeos e é a base de processos de análise que usa ácidos na dosagem. Brauns (27) define lignina como a parte do vegetal que fica insolúvel durante o tratamento com ácidos minerais.

A maioria dos pesquisadores na química da lignina acredita que a sua molécula contém núcleo aromático (18). Tem-se comprovado que, em determinadas condições experimentais, a lignina de coníferas fornece vanilina, enquanto que a de plantas temporárias ("deciduous trees") dá também seringaldeído (18).

A lignina de madeiras duras é bem diferente da lignina de madeiras moles. Na primeira a unidade fundamental da molécula parece ser núcleo fenólico de propil guaiacila e propil seringila (com dois grupos metoxila em posição orto ao grupo fenólico); na segunda a unidade fundamental parece ser, quase na totalidade, constituída do tipo propil guaiacila (22). Por esse motivo os ácidos lignisulfônicos (obtidos na fabricação da polpa do sulfito de madeiras moles e de madeiras duras), fornecem produtos finais diferentes, por hidrólise alcalina. Licores residuais de madeiras moles dão compostos que têm o grupo vanilil, enquanto que os de madeiras duras dão produtos com os dois grupos (seringil e vanilil). Por esse motivo, somente se usam licores residuais do tratamento de madeiras de espécies coníferas para a produção industrial de vanilina.

Phillips (29) encontrou guaiacol e 1-propil-3-metoxi-4-hidroxibenzeno em uma fração fenólica obtida na destilação de álcali-lignina de sabugo, em presença de zinco em pó. A fração neutra obtida na destilação, oxidada com permanganato de potássio, deu ácido anísico. O isolamento do derivado do fenilpropano parece sustentar a hipótese de que uma cadeia lateral com três átomos de carbono em posição meta em relação ao grupo metoxila, e em posição para em relação ao grupo hidroxila, existe em um local, pelo menos na molécula da lignina.

É possível que em futuro próximo a química da lignina tenha alcançado um nível de progresso tal que a maior parte deste material extraído de vegetais encontre apreciável aplicação industrial.

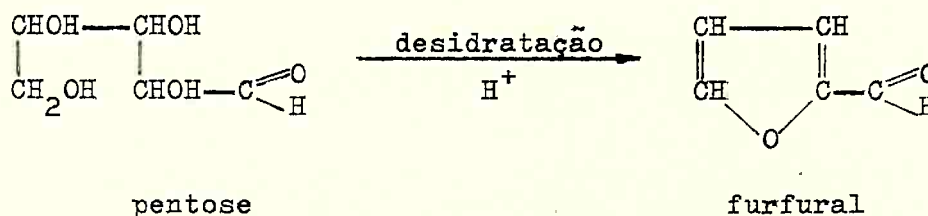
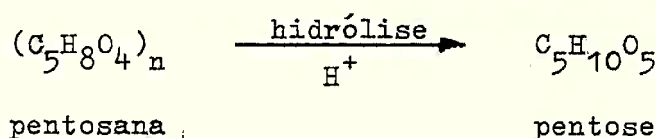
A recuperação de lignina dos líquidos obtidos na extração deste componente pode ser feita pela adição de ácido concentrado, de modo a precipitá-lo na forma de "lignina" ou de sal de sódio.

Álcali-lignina é usado como estabilizador de emulsões de asfalto, agente modificador e "extender" para emulsões de látex, colóide protetor de emulsões de sabão, agente de dispersão de argilas, aglomerante de areias de fundição. Lignina tem aplicação como "filler" de plásticos. Em vista dos grupos fenólicos que possui, é possível condensá-la com furfural ou outros aldeídos, para formar resinas. Precipitado juntamente com látex, álcali-lignina tem encontrado aplicação como agente reforçador de elastômeros.

C A P Í T U L O II

MATERIAS PRIMAS DA FABRICAÇÃO DO FURFURAL

A fabricação de furfural pelos processos atualmente existentes (descontínuos e contínuos) é baseada na conversão, em meio ácido (geralmente ácido sulfúrico), de pentosanas a pentoses e destas em furfural. Na maioria das instalações, êsses processos se dão em digestores rotativos em uma única fase operacional. O furfural produzido é removido por vapor de água, seguindo-se a destilação fracionada. As principais reações nos digestores são:



As pentosanas são bastante difundidas no reino vegetal, particularmente em resíduos onde encontramos altas percentagens dêstes precursores do furfural, como se nota consultando a Tabela nº 2 (29). As percentagens de pentosanas que constam da Tabela foram por nós calculadas a partir das percentagens de furfural que transcrevemos da publicação original. O fator de conversão furfural a pentosanas é 1,7 aproximadamente (fórmulas de Krüber (21).

Observa-se que os resíduos potencialmente mais importantes em furfural são o sabugo de milho e a casca de aveia. O uso dêsses materiais na fabricação do furfural depende ainda da sua disponibilidade, isto é, da produção agrícola. Assim, nos Estados Unidos, as matérias primas preferidas são o sabugo de milho e casca de aveia; na Rússia, a casca da semente de girasol; na República Dominicana e na Flórida, o bagaço de cana; na Suécia, resíduos de madeiras, etc..

Tendo em conta que o Brasil e o Estado de São Paulo são grandes produtores de milho, organizamos as Tabelas nºs. 3 e 4, que mostram, respectivamente, a produção dêsse cereal no país e nesse estado, nos últimos anos, e as quantidades aproximadas de furfural que seriam obtidas se fôsse total a utilização do sabugo residual para a fabricação do aldeído. Os valores de furfural foram calculados a partir da relação milho debulhado/sabugo, que

verificamos ser de cerca de 4/1 e do rendimento da fabricação de aldeído, que oscila em torno de 11% sobre o sabugo.

Tabela nº 2

Matéria-prima	Pentosanas %	Furfural % ⁺
Casca de aveia	37,4	22
Sabugo	37,4	22
Farelo de casca de caroço de algodão	34,0	20
Haste de milho	28,1	16,5
Casca de trigo	28,9	17
Bagaço de cana	28,9	17
Casca de carvalho	22,1	13
Casca de arroz	20,4	12
Casca de amendoim	20,4	12

* Análise pelo método adotado pela A.O.A.C. ("Association of Official Agricultural Chemists") Estados Unidos - Método da floroglucina (30).

Tabela nº 3 (Brasil)

Ano	Milho debulhado toneladas *	Sabugo toneladas	Furfural toneladas **
1964	8.408.043	1.910.918	210.201
1965	12.111.921	2.752.719	302.797
1966	11.371.455	2.583.421	284.286

* Dados fornecidos pelo jornal "Fôlha de São Paulo".

Apesar da casca de arroz não possuir alta potencialidade de furfural (cerca de 12%) achamos interessante incluir a Tabela nº 5, pois trata-se de um resíduo que, conforme a situação do mercado fornecedor, poderá vir a ser aproveitado na fabricação do aldeído. Constam da Tabela a produção de arroz do Estado de São Paulo nos anos de 1966 e 1967, as quantidades correspondentes de casca e de furfural que seria obtido se o resíduo fôsse totalmente usado para essa finalidade. No cálculo das quantidades de casca, baseamos-nos na relação arroz descascado/casca, que é de cerca de 3,3/1. Quanto ao furfural, levamos em consideração o rendimento industrial médio desse resíduo (6,1% de furfural).

Tabela nº 4 (Estado de S.Paulo)

Ano	Milho debulhado toneladas *	Sabugo toneladas	Furfural toneladas **
1964	1.416.000	325.680	35.824
1965	2.448.000	563.040	61.934
1966	2.490.000	572.869	63.015
1967	2.640.000	607.200	66.792

* Dados fornecidos pela Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo, Instituto de Economia Agrícola e Coordenadoria de Assistência Técnica Integral.

** Conforme será visto a seguir, quando discutirmos as aplicações industriais do furfural, a capacidade potencial é suficiente para cobrir tôdas as eventuais demandas desse produto nos próximos anos, pois é muito maior do que o consumo que seria razoável supor verificado em futuro próximo.

Tabela nº 5 (Estado de S.Paulo)

Ano	Arroz em casca toneladas *	casca de arroz toneladas	furfural toneladas
1966	900.000	271.818	16.580
1967	660.000	200.000	12.200

* Dados fornecidos pela Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo, Instituto Economia Agrícola e Coordenadoria de Assistência Técnica Integral.

O bagaço de cana é outra matéria-prima (17% de furfural teórico) de que se tem cogitado no projeto de implantação da primeira fábrica de furfural no Brasil, em Aliança-Carpina (Estado de Pernambuco), aproveitando os resíduos da indústria açucareira do nordeste (Estados de Pernambuco e Alagoas) - Instituto de Açúcar e do Alcool (IAA) - "Estudo da viabilidade técnico-econômica e financeira para uma fábrica de furfural" - Serete - (janeiro de 1968). O furfural a ser produzido naquela fábrica, segundo projeto da Petrobrás, se destinará ao refino de óleos lubrificantes pelo processo E. "Eichwald (31) ou similar, na Refinaria de Duque de Caxias (Estado do Rio de Janeiro), cuja instalação se prevê para 1969.

Como vimos anteriormente, a escolha da matéria-prima mais conveniente para a fabricação do furfural está ligada a problemas econômico-agrícolas

característicos das regiões produtoras. O bagaço de cana, apesar de sua média potencialidade em furfural, pode tornar-se economicamente interessante' em regiões do nordeste. No caso específico do sabugo seria conveniente localizar instalações em zonas onde o suprimento da matéria-prima se fizesse normalmente e em larga escala, pois os resíduos têm a desvantagem de serem extremamente volumosos, fator êsse que, aliado às deficientes vias de comunicação e culturas dispersas, encareceria sobremaneira a matéria-prima. Uma solução possível para contornar os problemas acima mencionados, particularmente quanto à dispersão de culturas, seria a instalação de unidades móveis de tratamento prévio, de construção barata, baixo custo de operação e manutenção, e dispensando mão de obra especializada. Essa solução visaria atenuar o problema de volume transportado, uma vez que a instalação de unidades de refino em vários centros, bem como o transporte entre os pontos mais afastados dos mesmos à usina, seria economicamente desaconselhável.

Quanto ao rendimento industrial da fabricação de furfural a partir de resíduos, tem sido verificado (Tabela nº 6) na maioria dos casos que pouco difere do rendimento obtido em laboratório (32).

Tabela nº 6

Resíduo	Rendimento em furfural %	
	Laboratório	Indústria
Casca de aveia	14,4	10 - 11
Sabugo	11 - 13	11
Película de caroço de tournezol	11,8	11
Película de caroço de algodão	7,2	-
Casca de arroz	6,9	6,1
Palha de trigo	6,7	5,6
Palha de centeio	6,8	5,9

Aspecto Econômico

O uso do furfural entre nós se tem restringido a setores industriais onde o consumo é muito pequeno. Dentre os mais conhecidos podemos citar alguns tipos de tintas e vernizes isolantes, resinas fenólicas modificadas e alguns intermediários de produtos farmacêuticos. A restrição é agravada pelo fato de se tratar de produto que, para essas aplicações, tem sucedâneos, embora não possuam as mesmas características. Daí decorre uma inconstância de suprimento de matéria-prima, inconstância essa que também têm efeito pernicioso no consumo de furfural.

A tabela nº 7 mostra a importação de furfural nos últimos anos.

Tabela nº 7

Importação de furfural (Brasil)	
Ano	Furfural (toneladas)
1958	81,9
1959	37,0
1960	141,8
1961	91,1
1962	157,6
1963	113,7
1964	74,6
1965	140,1
1966	127,4

Fontes: CACEX e IBGE (dados transcritos de: "Estudo da viabilidade técnico-econômica e financeira para uma fábrica de furfural" (Instituto do Açúcar e do Alcool) - Serete - janeiro de 1968.

Como o furfural é de introdução relativamente recente no país, no último decênio houve um incremento anormal da demanda se bem que, como vimos, bastante flutuante.

O mercado internacional de furfural cresce numa proporção relativamente baixa de 4 a 5% ao ano, secundado por laboratórios de pesquisa que estão em contínua atividade à procura de novos usos para o furfural. O custo e o suprimento de matéria prima variam de acordo com a conjuntura internacional tornando o preço de furfural, que já é alto, exorbitativo. Foi o que tivemos oportunidade de apreciar no desenrolar da crise dominicana (1964) e nas perturbações climáticas que na mesma época afetaram a colheita norte-americana de milho. Como as grandes fábricas estão localizadas nos Estados Unidos, e uma na República Dominicana (embora existam outras na Itália, URSS, França, etc.), o mercado internacional sofreu consequências de vulto, provocando o aumento de preço do furfural.

O consumo de furfural no Brasil expande-se atualmente à razão de, aproximadamente, o dobro da expansão mundial, sendo absorvido, como dissemos, apenas por tintas, vernizes, intermediários farmacêuticos e outros produtos de pouco uso.

Por outro lado, entre as aplicações ainda inéditas em nosso país, o furfural vai ser utilizado como solvente seletivo pela Petrobrás nas instalações de Duque de Caxias (Estado do Rio de Janeiro). Outro campo ainda iné

dito, que é um consumidor potencial de furfural, é o do fracionamento de óleos vegetais. Como a produção brasileira de óleos vegetais é apreciável, a possibilidade da introdução do furfural nesse campo acarretaria um grande incremento da demanda.

C A P Í T U L O I I I

A P L I C A Ç Õ E S D O F U R F U R A L

A principal aplicação do furfural, à parte de outras que serão relatadas a seguir, é como solvente seletivo, particularmente na refinação de destilados de petróleo, que correspondem aos óleos lubrificantes e também em escala crescente, na extração do butadieno, proveniente do "cracking" do butano. Sua utilização como solvente seletivo também se estende a outros campos industriais como, por exemplo, na separação de constituintes de óleos vegetais.

Furfural: solvente seletivo

O furfural é aplicado industrialmente em extrações líquido-líquido, pois é plenamente satisfatório no que diz respeito às propriedades a que devem satisfazer solventes para essa finalidade (33): grande diferença de poder de dissolução entre componentes ou grupos de componentes da mistura a ser fracionada; fácil recuperação (em geral cerca de 99% do furfural são recuperados em processamento normal); capacidade de formar fases de densidades diferentes, de modo a facilitar a separação das mesmas; baixa tensão superficial para desfavorecer a formação de emulsões; aplicabilidade em intervalos de temperatura mais ou menos amplos; estabilidade química; baixo preço e baixa toxicidade ao organismo humano.

A respeito da nocividade do furfural ao organismo humano, embora seus vapores irrite as mucosas e cause danos ao sistema nervoso central (34), não se tem notado efeito prejudicial à saúde dos trabalhadores que têm contato diário com ele provavelmente devido à sua baixa volatibilidade (35).

É na refinação de óleos lubrificantes que o furfural encontra sua maior aplicação. É nessa aplicação que o aldeído extrai de destilados lubrificantes componentes impróprios à lubrificação, isto é, compostos aromáticos e olefínicos (36,37). Por outro lado, o furfural tem pequeno poder solvente para hidrocarbonetos próprios à lubrificação, isto é, parafínicos e naftênicos. Além disso, ele é particularmente efetivo na remoção de compostos de enxôfre e compostos que contêm oxigênio, presentes nesses destilados. Consegue-se assim não só aumentar a estabilidade do óleo nas condições de trabalho, como também o seu índice de viscosidade.

As quantidades de furfural que se empregam no refino de óleos lubrificantes são apreciáveis; basta dizer que uma instalação com capacidade para refinar 1350 barris de destilados por dia exige o uso de 2700 barris de aldeído diariamente (31). As perdas de furfural são relativamente pequenas (de cerca de 0,02% em cada tratamento) correspondendo a um consumo efetivo

que pode variar de algumas dezenas a algumas centenas de toneladas anuais por refinaria.

Aplica-se também o furfural a destilados intermediários do "craking" catalítico. Essa fração que se apresenta na forma de "gas oil ciclo-catalítico" (36) só é satisfatória como óleo combustível ou óleo diesel, reduzindo-se o teor de enxofre, o que se consegue usando o furfural como agente de refino.

Quanto à extração do butadieno, o processo é baseado nas diferentes solubilidades de hidrocarbonetos de quatro átomos de carbono (isobutano, n-butano, isobutileno, 1-butileno, 2-butileno cis, 2-butileno trans e butadieno) no furfural e na destilação azeotrópica das soluções dos hidrocarbonetos (38). Esse processo de separação do butadieno parece comercialmente mais favorável do que outros, como destilação azeotrópica com amoníaco, ou absorção em solução de acetato cuproso amoniacal (39). O governo norte-americano instalou em Memphis uma fábrica de furfural com a capacidade de ... 20.000 toneladas por ano, destinadas a essa finalidade (40).

No processo de fracionamento de óleos vegetais (por exemplo, de soja e linhaça), usando furfural, posto em prática pela Pittsburgh Plate Glass Co. nos Estados Unidos (41,42), obtem-se duas fases: uma constituída quase exclusivamente de óleo, em que predominam glicerídeos saturados (fração denominada "refinado"), e outra contendo componentes do óleo de maior grau de insaturação (fração denominada "extrato"). Dentre os produtos que resultam desse processamento podemos citar: óleo de soja de alto índice de iodo que pode competir com sucesso como substituto do óleo de linhaça, óleo de soja de baixo índice de iodo, superior para fins de alimentação ao óleo não fracionado, e óleo de linhaça, de característica similar ao óleo de perila (41) que é altamente secativo. Outrossim, o método é aplicado na separação de ácidos graxos de diferentes graus de insaturação (43).

Finalmente, o furfural também é utilizado no descoramento de produtos resinosos vegetais: dissolve pigmentos escuros que acompanham as resinas. A Hercules Power Co. (Estados Unidos) requereu patente para uso do furfural nesse processamento (44).

Outras aplicações do furfural

Existem milhares de patentes relacionadas com os múltiplos empregos do furfural (33) - matéria-prima da indústria farmacêutica, solvente de ésteres de celulose, anti-detonante de gasolina de aviação (45), carburante, fabricação de corantes e de aceleradores da vulcanização da borracha (13), separação de misturas de quelatos urânio-tório, nióbio-tântalo e zircônio-hafnio (46). Há ainda a assinalar uma série apreciável de produtos orgânicos que derivam do furfural, destacando-se: lisina, tetrahidrofurano (que merece ser considerado separadamente por ser um intermediário de um dos processos de fabricação de matéria-prima do nylon (66), pirrol, pentanodi-

ol (pentametilenglicol), 1,3-pentadieno (ponto de partida da "síntese" da borracha natural (Harris e Duval) (13), piridina, ácido furóico, álcool furfurílico, álcool tetrahidrofurfurílico, etc. (35). Dentre êsses produtos, destacam-se atualmente pelas suas aplicações industriais:

Álcool furfurílico:- obtido pela hidrogenação exclusiva da função aldeído do furfural. O álcool furfurílico é usado principalmente como matéria prima de resinas obtidas por condensação dêsse álcool com compostos que possuem grupos hidroxilas ativos como a dimetilol-uréia (47).

As resinas obtidas nessa condensação são usadas na confecção de laminados de papel e objetos moldados. O álcool furfurílico polimeriza-se em meio ácido (48). As resinas obtidas são resistentes a ácidos, álcalis e solventes, sendo usadas no revestimento de tanques e digestores e como cimento de materiais cerâmicos.

Tetrahidrofurano:- a obtenção dêsse composto segundo processo desenvolvido pela Du Pont processa-se em duas etapas: conversão do furfural em furano por descarbonilação, seguida pela hidrogenação dêsse composto a tetrahidrofurano (37,49,50). O tetrahidrofurano é intermediário da fabricação do nylon 66 (polihexametileno adipamida), pois dêle se chega, por um lado ao ácido adípico, e por outro à hexametileno-diamina.

Além dessa aplicação, o tetrahidrofurano é usado como solvente de resinas vinílicas (cloreto de polivinila e cloreto de polivinilideno), ésteres de celulose e alquides, e como ingrediente de polímeros e copolímeros de propriedades lubrificantes (49).

Álcool tetrahidrofurfurílico (ou Solvanol):- obtido por hidrogenação do furfural ou do álcool furfurílico (51). O álcool tetrahidrofurfurílico é usado como solvente de éteres e ésteres de celulose, polistireno, fenoplastos, lacas, vernizes, etc., sendo aplicado na indústria de couros e de revestimentos. É também utilizado como plastificante de materiais polivinílicos proporcionando a êsses materiais alta flexibilidade em baixas temperaturas.

A exemplo do formaldeído, o furfural dá com fenol produtos resinosos (resinas furfurálicas) de várias aplicações industriais (peças e principalmente materiais para revestimentos). Essas resinas têm um grande intervalo de escoamento e período curto de cura, sendo nesse aspecto superiores ao baquelite comum, principalmente tratando-se da moldagem de peças profundas, como caixas de rádio (52). É o único aldeído comercialmente importante depois do metanal nesse campo de aplicação (39). Emprego do furfural pode ser associado ao do formaldeído de três maneiras (53): juntando-se formaldeído a uma resina primária fúrfuro-fenólica, ou furfural ao produto de uma condensação fôrmo-fenólica, ou usando concomitantemente os dois aldeídos no início do processo de polimerização. A adição de furfural à soluções de resinas fôrmo-fenólicas torna-as mais solúveis, aumentando ao mesmo tempo a

sua compatibilidade com produtos resinosos análogos.

O furfural dá com anilina (fenilamina) produtos poliméricos que se usam como vernizes ou lacas. São solúveis em solventes de acetatos de celulose e competem com êsses produtos possibilitando a preparação de vernizes mistos brilhantes e aderentes (53).

C A P Í T U L O I V

M A T E R I A I S E M É T O D O S

Matéria-prima das experiências

A matéria-prima dos trabalhos experimentais da presente tese constituiu-se de sabugo de milho da mesma zona (Santa Gertrudes, Estado de São Paulo) onde também foram colhidas tôdas as amostras daquele resíduo de que nos temos servido de há mais de vinte anos para cá em nossas pesquisas para o seu aproveitamento industrial.

A coleta de sabugos abrangeu todos os tipos dêste resíduo disponíveis na região, isto é, não foi estabelecido plano de coleta da matéria-prima. Procedemos dessa maneira a fim de que os resultados experimentais obtidos não se referissem apenas a um tipo específico de milho e de sabugo (aspecto, tamanho, etc.). Procuramos obter resultados que nos interessavam concernentes ao material em questão, procedente de uma dada zona produtora de milho. Fomos informados de que as espigas de milho que forneceram os sabugos foram conservadas em paiol durante seis meses. A retirada da palha, o debulhamento das espigas e o acondicionamento em sacos de juta foram feitos em um mesmo dia. Decorreram quinze dias entre a recepção do material no laboratório e o início da preparação do mesmo para a experiência. Os sabugos chegaram em bom estado a êsse laboratório, apresentando sua água costumeira de equilíbrio. A percentagem de unidades quebrada era muito pequena e o material não apresentava indícios de deterioração. Ao desensacar os sabugos notamos que, em decorrência do transporte, havia um mínimo de poeira que à vista da contaminação do material a ser ensaiado foi desprezada.

Reagentes

Todos os reagentes utilizados (oxalato de amônio, soda cáustica, floroglucina, ácido clorídrico, etc.) traziam a indicação "para análise". As soluções para as digestões - oxalato de amônio, hidróxido de sódio, etc. - foram preparadas no dia de sua utilização. Na preparação de soluções para fins analíticos (tiosulfato de sódio, bicromato de potássio, floroglucina, etc.) seguimos o que prescrevem os respectivos métodos analíticos.

Aparelhagem utilizada

Usamos, além da aparelhagem convencional de vidro (balões, bequers, erlenmeyers, etc.) os seguintes aparelhos e equipamentos:

1. - Balança analítica automática Mettler, de 100 g de capacidade, '

permitindo leituras de centésimos de miligrama por interpolação. Em nenhuma pesagem concernente aos trabalhos desta tese houve necessidade de se ter ' precisão absoluta maior do que 0,5 mg.

2. - Balança Filizola de 10 kg de capacidade, permitindo leitura de 20 em 20 g na escala.

3. - Balança tipo Roberval, de 1 kg de capacidade e sensibilidade menor que 1 g.

4. - Moinho de facas tipo Wiley nº 1, Arthur H. Thomas, indicado para materiais celulósicos.

5. - Agitador de peneiras, marca Denver, com as seguintes características: frequência - 800 c.p.m., amplitude horizontal - 6 mm e amplitude vertical - 0 (zero) mm.

6. - Peneira GRANUTEST nº 14 mesh da "Tyler Standard sieve series", abertura de 1,19 mm.

7. - Rotâmetro Fisher & Porter Company.

8. - Separador pneumático do sabugo moído e peneirado (figura 1)

9. - Agitador mecânico Ética Equipamento Científico Ltda., modelo - AGL. R.

10. - Estufa Fabbe, modelo 116, aquecimento com lâmpada infra-vermelha.

11. - Autoclave Fabbe, modelo 103 E. Aquecimento elétrico.

12. - Termostato, Ultra-Thermostat Gebrüder-Haake-Berlin.

13. - Bomba de vácuo Fabbe, modelo 166.

Métodos de trabalho

Os trabalhos experimentais constaram de:

1. - Fragmentação manual do sabugo com martelo de aço sobre uma placa do mesmo material.

2. - Moagem do sabugo fragmentado.

3. - Peneiração do sabugo moído (frações g_1 e g_2)

4. - Separação pneumática do sabugo moído e peneirado (subfrações g_2^d , $g_2^d d_1$, $g_1^d d_2$ e $g_1^d d_1$).

5. - Tratamento das sub-frações com solução de oxalato de amônio, para eliminar pectinas (21).

6. - Tratamento dos resíduos do processo anterior por solução aquo-alcoólica de hidróxido de sódio, para extrair lignina (21).

7. - Digestão alcalina (solução aquosa de hidróxido) desses resíduos (livres de "pectinas" e "lignina") em autoclave para extração de hemiceluloses.

8. - Determinações do grau de umidade das amostras, paralelamente aos tratamentos químicos (análises, digestões, etc.).

9. - Dosagens de furfural, lignina, celulose Cross e Bevan e celulo-

ses alfa, beta e gama em vários líquidos e sólidos relacionados ao presente trabalho.

10. - As digestões alcalinas (autoclavagens), em número de 16, foram feitas de acôrdo com o delineamento estatístico escolhido: fatorial em canteiros subdivididos (54).

Observações: Como é sabido, os extratos de tratamento prévio (por oxalato de amônio e hidróxido de sódio) contêm, respectivamente, além de pectinas e lignina, precursores de furfural que presumivelmente são hemice-lulosos. Por essa razão, no decorrer do presente relato, usaremos as expressões "pectinas" e "lignina" para designar êsses tipos de materiais, salvo quando referidas em contrário.

Métodos de análise química adotados

Adotamos na análise química do sabugo métodos convencionais de aplicação bastante generalizada. Para a celulose seguimos o método clássico de Cross e Bevan, de execução incomparavelmente mais simples do que outros métodos usados para a dosagem dêsse constituinte. Além disso, não exige aparelhagem complicada como os métodos de Scharger (21), Dorée (55), TAPPI, etc. Igualmente não tem o inconveniente, como êsses últimos, de se usar cloro gasoso na delignificação da amostra mas água clorada.

Na dosagem do furfural (os resultados podem ser convertidos em pentoses e pentosanas, pela Tabela de Krüber ou relações apropriadas) usamos o método da floroglucina. Trata-se de método clássico, extensivamente estudado por vários pesquisadores, como Krüber e Tollens (21), de aplicação corrente, sendo inclusive adotado pela A.O.A.C., como método Standard sob a designação TAPPI T 19-m-50 (56). Outrossim, as informações concernentes a êsse método (marcha operatório, substâncias interferentes, etc.) são em número bem maior do que as de outros (barbitúrico, brometo-bromato, etc.) o que simplifica sobremaneira o trabalho do analista. Além do mais, há vários anos vimos-nos utilizando do método da floroglucina, o que nos tem proporcionado maior facilidade na comparação e interpretação de resultados analíticos que vimos colhendo nesse setor.

A lignina foi dosada pelo método de digestão com ácido sulfúrico, que é o mais utilizado dentre os vários que existem (hidrólise por ácidos minerais, álcalis, etc.). Trabalhos de pesquisa confirmam que os valores obtidos usando ácido sulfúrico são bastante próximos dos obtidos com ácido clorídrico, porém o primeiro tem sido preferido, pela maior comodidade na execução do método e por modificar ao mínimo a lignina original (21).

A fim de comparar entre si alguns dos resíduos da digestão alcalina em autoclave, dosamos nos mesmos as celuloses alfa, beta e gama. Essa determinação analítica é importante pois fornece informações sôbre a qualidade

da celulose obtida (despolimerização, degradação, etc.). Os processos analíticos são de execução demorada, exigindo alto controle de temperatura, tempo, etc.

Em fim, como elemento subsidiário, determinamos os teores de cinzas nas subfrações do sabugo.

Furfural: As dosagens de furfural em materiais sólidos e líquidos foram feitas pelo método da floroglucina (1,3,5-trihidroxibenzeno) (21).

O método se baseia na conversão de pentosanas em pentoses por hidrólise, e de pentoses em furfural por desidratação, sendo que os fenômenos se dão por destilação hidrolítica com ácidos (no método em questão usa-se o ácido clorídrico a 12%, peso específico igual a 1,06). O furfural que destila é precipitado com solução clorídrica de floroglucina, filtrado, lavado e secado.

Calcula-se o furfural, pentoses e pentosanas com auxílio das tabelas de Krüber ou relações apropriadas (21).

O uso de ácido clorídrico a 12% é universalmente adotado como método normalizado. Os valores de conversão para as pentosanas que se encontram nas tabelas de Krüber são médias dos números que dão a xilana e a arabana; porém o cálculo em xilana, provavelmente, é o mais correto quanto à comparação de materiais lignificados (21). Como o método é essencialmente empírico, devem ser tomadas com rigor certas precauções, por exemplo, na fase preliminar, ou seja, na destilação do furfural. O método específico que se deve destilar 30 ml cada 10 minutos até uma gota do destilado não der coloração rósea com o reativo anilina-ácido acético. Geralmente se gastam 270 a 360 ml de ácido, dependendo da quantidade de furfural. Em nossos trabalhos, a quantidade de ácido situou-se, com raras exceções, dentro daqueles valores. Quanto à velocidade de destilação, na maioria dos casos foi de 30 ml cada 10 minutos, e em alguns 9 e 11 minutos. Verificamos que não é fácil manter aquela velocidade o tempo todo, devido às variações no aquecimento (corrente de ar, etc.).

Para manter o aquecimento o mais constante possível, operamos com banho de óleo (à temperatura de 100 - 110°C). Browne e Zerban (57) recomendam a liga de Rose (uma parte de chumbo, uma de estanho e duas de bismuto, a qual se funde a cerca de 100°C). O reativo é preparado juntando-se ácido acético glacial gota a gota, agitando, a uma mistura de volumes iguais de anilina recém destilada (incolor) e água até se obter um líquido transparente.

O metilfurfural que provém de metilpentosanas, freqüentemente presente junto com pentosanas na constituição de vegetais, destila com o furfural. Aquêlê aldeído dá coloração amarela com o reativo anilina-ácido acético, a qual fica mascarada se a anilina não é incolor.

Notamos que a coloração amarela do metilfurfural com o reativo só é

visível depois que a coloração rósea, que resulta do furfural, emigra para a periferia da região do papel de filtro-reativo, onde se coloca uma gota do destilado.

Precauções e limitações do método: Deve-se tomar cuidado durante o aquecimento do material a analisar, para que não haja aderência do mesmo nas paredes do balão, acima do nível do líquido, o que eventualmente pode provocar a sua carbonização. Em vista da grande volatibilidade do furfural, nas condições de operação, deve-se precaver contra perdas do mesmo durante a destilação. Para reduzir a perda ao mínimo, deve-se cobrir o frasco receptor do destilado com um vidro de relógio. Quanto às limitações do método em consideração citamos: 1) há habitualmente uma perda de 3% de furfural, devido à decomposição durante a destilação; 2) como não se trata de pentosana "pura", a relação quantitativa entre o furfural formado e as pentosanas não é necessariamente exata; 3) outras substâncias, além de pentoses fornecem o furfural: ácidos hexo-urônicos, por exemplo o ácido galacturônico, que é o principal constituinte do ácido péctico; 4) todos os carboidratos do tipo hexose, como amido, celulose, sacarose e glicose, dão hidroximetilfurfural por destilação com ácido clorídrico, que também precipita com floroglucina. Porém, a quantidade desse aldeído que se forma é muito pequena (a produção é lenta). Além disso, ele é em grande parte decomposto pela ação do ácido clorídrico, em ácido levulínico e ácido fórmico.

A produção do furfural é rápida, de maneira que, na destilação, ela está quase concluída antes que o derivado hidroxilado começa a aparecer no destilado.

À vista do exposto nos itens 2 e 3 acima citados, nas referências que fizemos a pentosanas, essa palavra será colocada entre aspas.

Na dosagem de furfural pelo método da floroglucina devemos ter uma quantidade do material a analisar que dê de 0,030 a 0,300 g de furfural-floroglucide, que são os valores extremos da tabela de Kröber. Àquêles pesos de furfural-floroglucide correspondem respectivamente 0,0182 g e 0,1581 g de furfural. No caso do sabugo, pesos de material em torno de 0,5000 g são satisfatórios.

A dosagem de furfural pelo método da floroglucina tem a desvantagem sobre outros métodos, como o do brometo-bromato (método adotado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo) de ser demorado. Tem-se de esperar aproximadamente 16 horas para filtrar o precipitado de floroglucide, em vista da sedimentação lenta do mesmo. Tem-se que esperar a sedimentação total do precipitado porque se recomenda verificar se há furfural livre no líquido com o reativo anilina-ácido acético antes da filtração. Caso o teste seja positivo, deve-se juntar novamente solução de floroglucina. Apesar

Esta desvantagem, a execução do método é bastante cômoda, prestando-se bem para trabalhos de rotina. Além disso, pode-se aproveitar dosar também o metilfurfural, que provém de metilpentosanas, e que destila com o furfural.

Cumprir notar que êsse método é adotado pela "Technical Association of the Pulp and Paper Industry, sob a designação TAPPI T 19 M-50.

Lignina: Os métodos mais usados para dosar lignina baseiam-se na hidrólise e solubilização de polissacarídeos por tratamento com ácidos concentrados (ácido sulfúrico ou ácido clorídrico). O resíduo do tratamento em condições especificadas, depois de lavado e secado, é pesado como lignina. Há também métodos que usam álcalis, cloro ou bissulfitos.

Reconhece-se que, paralelamente à hidrólise de polissacarídeos, os ácidos fortes atuam sobre a própria lignina, de modo que o material isolado deve não ser, provavelmente, idêntico à protolignina original, isto é, na forma em que existe produzida pela natureza. Tem-se verificado que grupos acetila e metoxila da lignina natural são eliminados, restando ainda resíduos hidrocarbonados que dão furfural. Uma certa quantidade de ácido pode ficar retida, todavia há equilíbrio sensível entre os "ganhos" e as "perdas" (21).

Utiliza-se de início geralmente o ácido sulfúrico à concentração inicial de 72% (pêso específico igual a 1,6338, a 20/4°C), à baixa temperatura. Dilue-se o ácido até a concentração de 3% e continua-se o tratamento em refluxo. Essas concentrações de ácido são as prescritas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo e pela TAPPI sob designação TAPPI T 13 m-54 (56) e antigo método de Mahood e Cable (58).

O uso do ácido concentrado no início do tratamento proporciona maior rapidês na hidrólise; as dextrinas formadas inicialmente não se precipitam pela diluição; a completação da hidrólise a açúcares simples se dá por diluição e aquecimento da solução diluída do ácido.

O método em consideração, engloba um pré-tratamento do material com solventes (álcool e benzeno-álcool) e água em Soxhlet, para eliminar substâncias interferentes (59). A omissão dêsse pré-tratamento dá resultados altos para a lignina, como tivemos ocasião de verificar (trabalhos ainda não publicados).

Celulose: A dosagem de celulose foi feita pela Secção de Polpa e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, pelo método de Cross e Bevan.

Em vista do tratamento ao qual o material é submetido nesse processo analítico ser menos drástico, os resultados são de 1 a 2% maiores do que os obtidos pelo método da TAPPI (56).

O método clássico de Cross e Bevan, hoje muito difundido, com um grande número de modificações, é baseado em clorações alternadas e tratamentos com sulfito de sódio. Há reação do cloro com a lignina formando produtos de oxidação e de substituição que são solúveis em álcool absoluto, soluções aquosas de álcalis e solução de sulfito de sódio fervente. Cross e Bevan preferiram este último reagente, porque dá coloração vermelha ou marron com a lignina clorada, servindo para indicar a completa remoção da lignina.

A celulose isolada por esse método não é "pura". Representa a fração de polissacarídeos que resiste ao cloro.

Celulose alfa, beta e gama: Os métodos de dosagem destes tipos de celulose são variações do método original de Jetgen. As condições operatórias do método analítico são convencionais. "Alpha-cellulose can be defined only by precise statement of the conditions employed in its isolation" (56).

A classificação da celulose nestes três tipos, que é arbitrária (vide capítulo: Introdução), originou de um processo de fracionamento da celulose em três frações, introduzido por Cross e Bevan em 1897, tendo-se em vista uma melhor caracterização do material em função de suas aplicações industriais posteriores.

Usamos o método TAPPI nesta determinação. O método é padronizado como ASTM D 558 e TAPPI T 203 os - 61 (56).

Cinzas: Os teores de cinzas foram determinados seguindo o método da ASTM D 1102 (que também se encontra sob a designação TAPPI T 15 m - 58 (56)).

C A P Í T U L O VT R A B A L H O S E X P E R I M E N T A I SFRACIONAMENTO MECÂNICO DO SABUGO

Foram efetuadas quatro operações sucessivas:

1) Fragmentação manual com martelo de aço sôbre uma placa do mesmo material, de modo a se ter pedaços de sabugo de dimensões apropriadas (de cêrca de 20 mm de comprimento e 10 mm de largura) para a operação subsequente. Observamos que o sabugo oferece pequena resistênciã à fragmentação com martelo no sentido longitudinal e deixa expôsto o "miolo". Êsse fato sugere que a melhor maneira de proceder em escala industrial será submeter os sabugos a uma primeira fragmentação em moinho de martelo.

2) Moagem do sabugo: o material fragmentado foi submetido à moagem em um moinho de facas Wiley nº 1, tipo laboratório (60), o mesmo que foi usado em trabalhos anteriores (61). Devido às suas características de construção e funcionamento, êsse tipo de moinho é plenamente satisfatório para preparação de materiais celulósicos para experiências em laboratório, pois, além de outras vantagens sôbre tipos congêneres, reduz ao mìnimo a perda de umidade das amostras. Para evitar contaminação da matéria prima foram desprezadas as primeiras porções de material moído. A perda de material nessa operação foi de cêrca de 1%, calculada sôbre os sabugos fragmentados. O material moído continha partículas grossas amassadas, o que não observamos em moagem nos trabalhos anteriores. Por essa razão o material foi repassado no moinho, do que resultou mudança do aspecto macroscópico das partículas, não havendo praticamente diminuição do diâmetro médio das mesmas. Êsse fato pode ser atribuído em parte à diminuição da capacidade cortante das facas do moinho, provavelmente decorrente do excesso de uso. Por outro lado, deve considerar-se que as partidas de sabugo, dêste e de outros trabalhos, possivelmente tenham características distintas quanto à resistênciã à moagem, da safra, tempo de armazenamento das espigas, etc.. Como objetivo do presente trabalho consistiu na avaliação relativa das condições experimentais sôbre o rendimento dos vários produtos estudados, êsse fato não influi sôbre as nossas conclusões, estando anotado aqui apenas para orientar trabalhos futuros comparativos entre safras distintas.

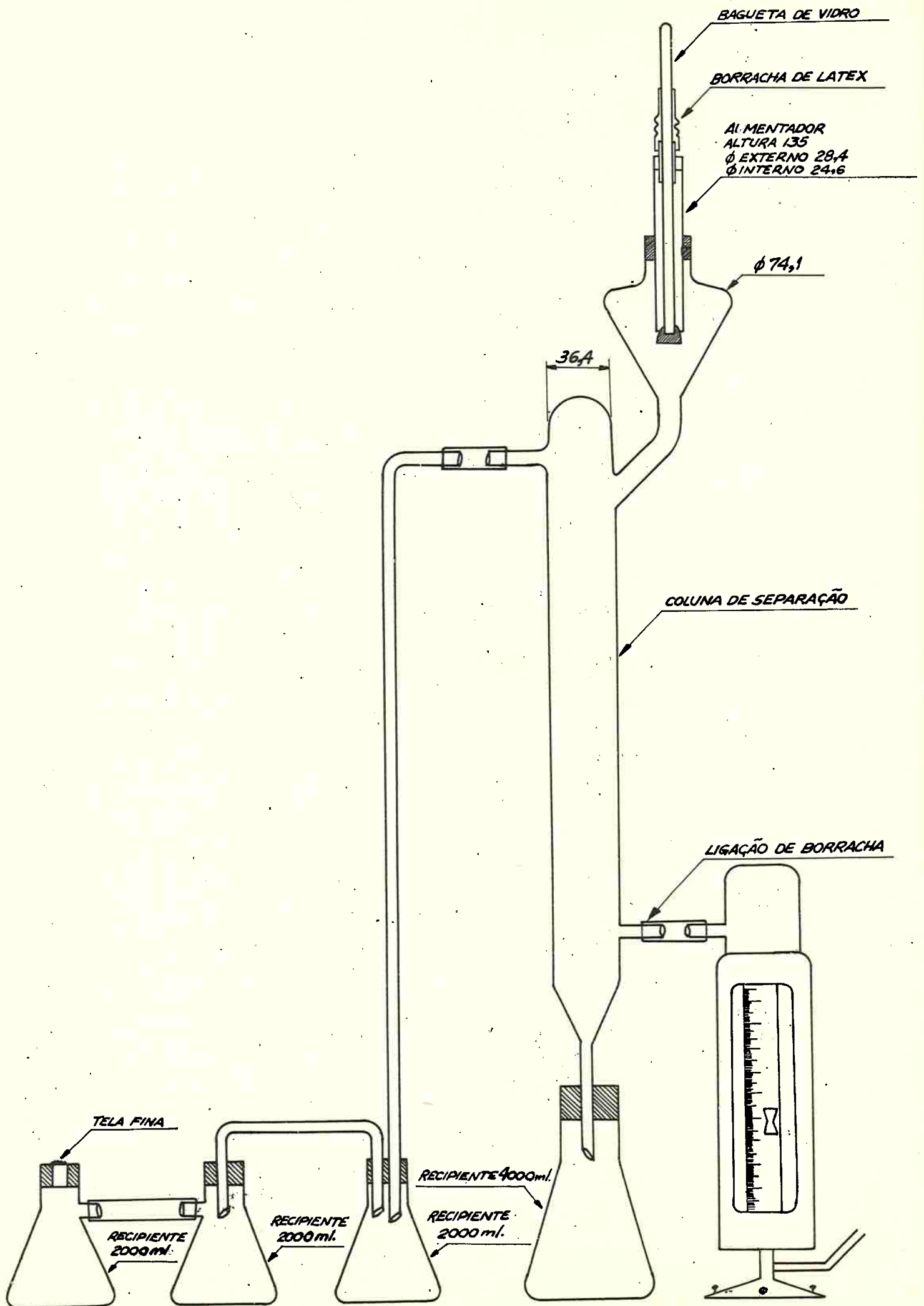
Para se ter sempre a mesma fonte de matéria prima para as experiências, moemos uma quantidade de sabugos superior àquela que seria utilizada de acôrdo com o planejamento do presente trabalho, mais ou menos o dôbro, levando em consideração a eventual necessidade de repetição de algumas experi

ências. Desta forma foram obtidos 8,5 kg de material moído.

3) Classificação granulométrica do sabugo moído: O material moído foi classificado em um sistema vibrador, usando a peneira 14 da "Tyler sieve series" de modo a se ter duas frações distintas quanto à granulometria (frações g_1 e g_2). Não procuramos ter, como foi feito em trabalhos anteriores (61), 12 subfrações. Esse processamento acarretaria muita mão de obra no fracionamento pneumático subsequente, tornando presumivelmente anti-econômica a operação em escala industrial, além de conduzir a um número excessivo de frações de pequena expressão percentual individual. Outrossim, verificamos naqueles trabalhos que muitas destas subfrações diferem pouco quanto ao conteúdo de precursores de furfural, que é o produto que mais de perto nos tem interessado na longa série de trabalhos até aqui por nós realizado com o sabugo de milho. Por esse motivo, julgamos conveniente reduzir, por peneiração, a dois o número de frações do sabugo moído. Comparando os resultados desta peneiração e da anterior (61), verifica-se que não são concordantes quanto às percentagens das frações (a que ficou retida e a que passou na peneira 14 mesh). Essa discrepância pode ser atribuída à repassagem do material no moinho, características biológicas das partículas de sabugo, etc..

A verificação do término da peneiração consistiu na retirada da "cápsula receptora" da fração mais fina e observar se havia ainda material dessa granuleria a ser separado da carga introduzida no sistema vibrador. A perda de material nessa operação foi da ordem de 1,2%, calculada sobre o material introduzido no aparelho de separação granulométrica. Essa perda ocorreu no transporte de material da caixa de papelão que o continha ao sistema de peneiração, deste à balança e ao armazenamento em sacos de polietileno. O acondicionamento do sabugo moído em sacos de polietileno é recomendado porque uma vez estabilizado o teor de água, ele se mantém a um nível mais ou menos constante de modo que a determinação do grau de umidade pode ser dispensada em trabalhos de rotina em laboratório com esse resíduo quando assim armazenado. Para essa verificação foram efetuadas determinações esporádicas do grau de umidade do material acondicionado em sacos de polietileno.

4) Separação pneumática do sabugo peneirado: Cada uma das frações g_1 e g_2 foi submetida à ventilação no aparelho cujo esquema se vê na figura 1 de modo a se ter quatro subfrações, duas para cada granulometria. Compõe o aparelho: um rotâmetro (1), uma coluna de fracionamento de partículas (2) em "pesadas" e "leves", respectivamente não arrastadas e arrastadas pela corrente de ar, um alimentador (3), um frasco receptor de partículas "pesadas" (g_2d_2 e g_1d_2) e três frascos receptores de partículas "leves" (g_2d_1 e g_1d_1). Para evitar perda de material arrastado pela corrente de ar e permitir funcionamento conveniente do aparelho, vedou-se o último frasco com um pedaço de estopa. Com referência ao aparelho de fracionamento pneumático usado em experiências anteriores (61), verificamos que o rendimento da ventilação



(pêso de material fracionado por unidade de tempo) era muito pequeno. Por êsse motivo, fomos levados a aperfeiçoá-lo por modificações sucessivas até chegar ao aparelho esquematizado na figura 1, que consideramos satisfatório, tanto sob o ponto de vista do rendimento (material fracionado por unidade de tempo), como homogeneidade aparente (aspecto, forma, etc.) das partículas. Além disso, êsse aparelho, mediante ajuste conveniente da vazão do ar, possibilitaria a obtenção eventual de mais de uma subfração "leve". Nas condições em que operamos (16 e 9,5 litros de ar/min. a 27°C e 700 mm de Hg respectivamente para as frações g_2 e g_1), praticamente não houve arrastamento de partículas da primeira das frações para o segundo frasco receptor. Quanto à fração g_1 recolhemos no 2º e no 3º frasco, 0,4% de material (calculado o total arrastado pela corrente de ar). Neste caso, as densidades aparentes dos materiais recolhidos no 1º, 2º e 3º frascos receptores da subfração "leve" mostraram estar aproximadamente na relação 1 : 1/2 : 1/4. A densidade aparente da subfração g_1d_1 é de cerca de 0,11 g/ml. Os conteúdos dos três frascos citados foram misturados, constituindo a subfração g_1d_1 . Não vimos inconveniente nesse procedimento, tanto pelas baixas percentagens dos materiais recolhidos nos dois últimos frascos, como pelas percentagens de furfural verificadas pela análise dos mesmos, as quais mostraram ser da mesma ordem de grandeza que a do material leve recolhido no 1º frasco receptor daquela subfração. Pela textura que apresentavam, pareceram pertencer aos contornos das cavidades em que se localizam os grãos de milho.

Comparando entre si os resultados da ventilação no aparelho da figura 1 com os resultados obtidos no aparelho anteriormente usado (61), verifica-se que, dentro da variabilidade das condições de operação, pouco diferem. Consultando o Diagrama I, vê-se 92% para a subfração g_2d_2 contra 91% para a correspondente do trabalho anterior (61). Fazendo o mesmo para a subfração g_1d_2 , têm-se 78% contra 73%. Essa discrepância pode ser atribuída à repassagem do material no moinho e a outras razões conforme foi citado (vide classificação granulométrica de sabugo moído).

Encontram-se no Diagrama I os resultados experimentais do fracionamento mecânico do sabugo (separação granulométrica e pneumática), tomando-se por base 100 g de material em cada uma dessas operações. Foram incluídas no diagrama as perdas (calculadas sobre o material submetido a êsses fracionamentos) que, como se vê, são pequenas.

Calculando as percentagens de cada uma das subfrações sobre o total obtido no fracionamento final (separação pneumática), tem-se os seguintes valores aproximados:

Subfração	%
$\varepsilon_2^{d_2}$	66,0
$\varepsilon_2^{d_1}$	6,0
$\varepsilon_1^{d_2}$	22,0
$\varepsilon_1^{d_1}$	6,0

Os valores acima são usados para relacionar as "perdas de furfural" no tratamento prévio (eliminação de pectinas e lignina) e os rendimentos das digestões em autoclave às respectivas subfrações do sabugo.

DENSIDADE APARENTE DAS SUBFRAÇÕES

Tendo em vista a importância da relação peso/volume de material a ser tratado (acondicionamento, pesagem, tratamentos químicos, tamanho dos aparelhos, etc.), determinamos a densidade aparente das subfrações ("bulk density"). Em cada uma das determinações o material era colocado em um cilindro de 100 ml de capacidade e 15,3 cm de altura da escala, sendo depois esse material pesado numa balança Mettler com aproximação até a terceira casa decimal. Para efeito comparativo, variamos o modo de operar nessas determinações. Os resultados obtidos estão especificados a seguir:

1) O material era colocado em pequenas porções no cilindro, intercalando-se entre as adições duas ou três batidas do cilindro contra uma mesa, a fim de assentá-lo para atingir o volume citado:

Fração	Densidade Aparente : g/ml			
ε_2	0,41	0,41	0,41	0,49
ε_1	0,28	0,27	0,29	0,25
Subfração				
$\varepsilon_2^{d_2}$	0,49	0,45	0,49	0,46
$\varepsilon_2^{d_1}$	0,11	0,11	0,11	0,12
$\varepsilon_1^{d_2}$	0,37	0,36	0,37	0,34
$\varepsilon_1^{d_1}$	0,13	0,12	0,12	0,14

2) O material era colocado no cilindro, sem bater o mesmo contra a mesa, apenas alisando a sua superfície com os dedos, ao atingir o volume de 100 ml :

Subfração	Densidade Aparente : g/ml			
$g_2^{d_2}$	0,41	0,44	0,45	0,44
$g_2^{d_1}$	0,09	0,09	0,10	0,09
$g_1^{d_2}$	0,33	0,32	0,32	0,33
$g_1^{d_1}$	0,11	0,11	0,11	0,11

3) Introduzia-se o material em pequenas porções no cilindro, batendo-o sobre feltro (cêrca de 3 mm de espessura) colocado sobre a mesa:

Subfração	Densidade Aparente : g/ml			
$g_2^{d_2}$	0,45	0,44	0,45	0,45
$g_2^{d_1}$	0,11	0,11	0,11	0,12
$g_1^{d_2}$	0,37	0,35	0,35	0,34
$g_1^{d_1}$	0,13	0,14	0,14	0,13

Como se pode observar analisando os resultados acima, as maiores densidades aparentes foram obtidas pelo método 1), seguidas de perto pelas observadas com o método 3); já o método 2) forneceu valores sensivelmente abaixo dos outros dois (cêrca de 10 a 20% menores). Aliás, era o que esperávamos realmente, correspondendo, presumivelmente, os resultados obtidos pelos métodos 1) e 3) aos possíveis de serem obtidos industrialmente usando-se um vibrador, enquanto que o método 2) forneceu dados provávelmente análogos aos que seriam obtidos por carregamento simples.

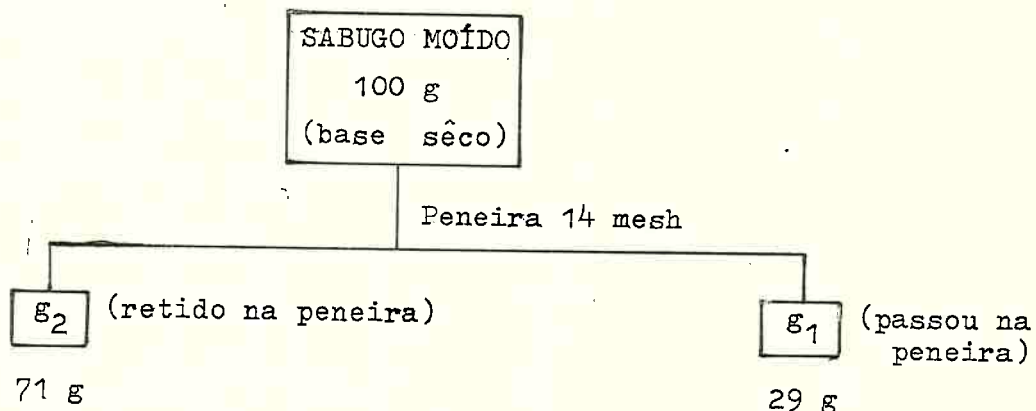
ANÁLISE QUÍMICA DAS SUBFRAÇÕES

Amostras das quatro subfrações do sabugo foram submetidas à dosagem de pentosanas, celulose, lignina, extrato álcool-benzeno e cinzas, sendo que os valores das percentagens referem-se ao material sêco (Tabela nº 8). Essas análises, com exceção da determinação de cinzas, que foi feita por nós, ficaram a cargo da Secção de Polpa e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, que gentilmente se prontificou a executá-las. Paralelamente às dosagens, foi determinado o grau de umidade do material, em estufa a 100-105°C. Inclusos na Tabela nº 8 estão os teores de umidade do material que são a média aritmética de quatro determinações para cada subfração. Essas determinações foram feitas esporadicamente, tomando-se amostras do material acondicionado em sacos de polietileno, tendo-se notado que o grau de umidade pouco variou durante o armazenamento (mais de 10 meses).

D I A G R A M A I

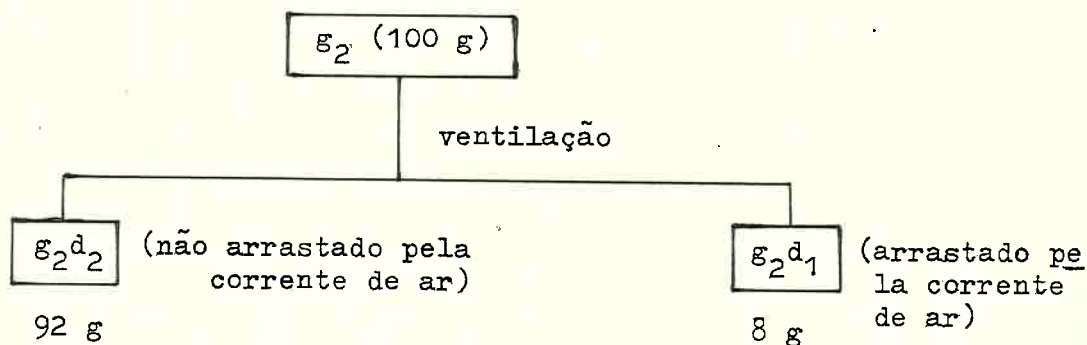
FRACIONAMENTO MECÂNICO DO SABUGO MOÍDO

1.- Peneiração

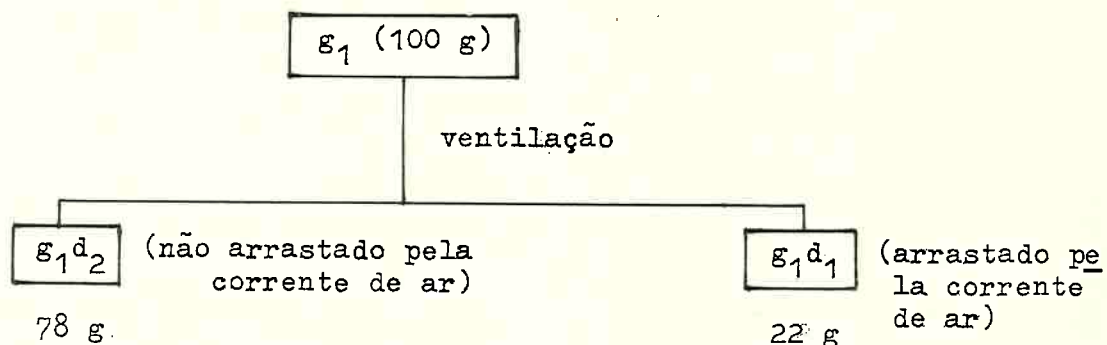


Perda sôbre o sabugo moído: 1,2%, já redistribuída proporcionalmente no diagrama acima.

2.- Ventilação



Perda sôbre o sabugo moído e peneirado: 0,53%, já redistribuída pro - porcionalmente no diagrama acima.



Perda sôbre o sabugo moído e peneirado : 1,6%, já redistribuída pro - porcionalmente no diagrama acima.

Tabela nº 8

Análise Química das Subfrações (%)				
Subfrações	$\epsilon_2^{d_2}$	$\epsilon_2^{d_1}$	$\epsilon_1^{d_2}$	$\epsilon_1^{d_1}$
Umidade	10,9	12,1	9,7	10,7
Pentosanas	30,7	29,6	30,5	27,8
Celulose (Cross e Bevan)	53,39	54,23	48,91	45,43
Lignina	19,0	15,8	18,0	9,1
Extrato álcool-benzeno	2,19	1,82	2,23	2,15
Cinzas	0,92	1,75	1,22	1,87

Vê-se pela Tabela acima que, a exemplo do que temos verificado em todos os nossos trabalhos anteriores, há predominância de pentosanas nas subfrações mais densas do sabugo fracionado. As percentagens desses constituintes (determinações feitas pelo método de brometo-bromato), embora próximas, são sistematicamente menores do que as que temos encontrado pelo método da floroglucina. Por esse motivo, quando se faz necessário a análise de produtos vegetais especificamos o método; caso contrário, torna-se muito difícil estabelecer comparação entre resultados analíticos e experimentais.

Quanto às percentagens de celulose, a análise mostra que há mais celulose de Cross e Bevan nas subfrações mais grossas e mais densas. Esse fato pode ser atribuído à maior percentagem de pentosanas nessas subfrações, já que no processo analítico adotado para a celulose se computa parte de pentosanas porque a eliminação desses componentes não é completa. O mesmo, porém em menores proporções, ocorre quando se utiliza métodos mais drásticos de dosagem de celulose de sabugo, como o método de Dorée, no qual se usa cloro na delignificação, como tivemos oportunidade de verificar em trabalhos iniciais já publicados (62).

Os resultados acima são confirmados com ligeiras variações de percentagens pelo método de König, que tivemos oportunidade de aplicar em análise de 12 subfrações e do sabugo não fracionado (trabalho não publicado).

Com referência à análise de lignina, foram confirmados trabalhos (63), isto é, as subfrações mais densas contêm mais lignina do que as mais leves. Entretanto, a não inclusão de extrações com álcool e com água no tratamento prévio do material dá para a lignina valores excessivamente elevados (63). Quanto aos extratos álcool-benzeno (cêras, resinas, materias graxas, etc.), os resultados mostraram situar-se mais ou menos no mesmo nível.

Com respeito à análise de cinzas, uma particularidade interessante que tivemos oportunidade de constatar foi a coloração verde apresentada pe-

Las subfrações g_2d_2 e g_1d_1 em contraste com a coloração cinza esbranquiçada das subfrações g_2d_1 e g_1d_2 , que por si só nos permite supor constituição diferente.

Quanto ao potencial em furfural, que mais de perto interessa ao objetivo do presente trabalho, transcrevemos na Tabela abaixo os resultados por nós obtidos, sendo que cada número corresponde a uma média de 2 determinações em paralelo.

Tabela nº 9

Subfração	Furfural %
g_2d_2	22,66
g_2d_1	21,24
g_1d_2	22,06
g_1d_1	22,27

EXTRAÇÃO DE PECTINAS

Amostras das subfrações g_2d_2 , g_2d_1 , g_1d_2 e g_1d_1 foram submetidas ao tratamento com solução de oxalato de amônio para eliminar pectinas*. Seguimos a técnica indicada por Dorée (21), Norris e Preece (19) para isolar hemiceluloses de resíduos vegetais (farelo de trigo, sabugo de milho, etc.), a saber:

O material é tratado previamente com água durante uma hora à temperatura ambiente para provocar inchamento. A mistura é em seguida adicionada a um volume de solução de oxalato de amônio a 1%, igual ao volume de água adicionada inicialmente. A temperatura da solução deve estar a 90°C no momento da adição. O conjunto é mantido nessa temperatura durante 2 a 3 horas. Esfria-se à temperatura ambiente e filtra-se a vácuo através de um pano (algodão). Repete-se o tratamento com solução de oxalato de amônio a 0,5%. Lava-se com água até eliminação completa de íon oxálico.

Nestes trabalhos, para eliminar pectinas, usamos amostras de 150 g de cada uma das subfrações. Esse peso de material é suficiente, com boa margem de segurança para as experiências programadas, como tivemos ocasião de observar quando fizemos trabalhos correlatos.

As amostras foram tratadas, uma por vez, só sendo iniciado o tratamento da seguinte quando concluído o da anterior. Procedemos desta maneira para melhor controle de temperatura e observação mais acurada.

(*) Constata-se que outros componentes facilmente hidrolisáveis são extraídos com as pectinas. Visando maior clareza em nossos trabalhos, convençionamos utilizar o termo "pectinas" sempre que nos referirmos a esses extratos.

Não dispondo de banho de água que comportasse os recipientes que continham os materiais, o aquecimento foi a fogo direto. Mesmo assim a temperatura da mistura pouco variou durante o tratamento com a solução de oxalato de amônio; raramente chegou a mais de 92°C e a menos de 88°C . A agitação mecânica (também usada no tratamento inicial com água), o volume da mistura em tratamento, e a capacidade calorífica do sabugo, provavelmente tenham contribuído para boa constância de temperatura.

O tempo de tratamento com solução de oxalato de amônio (no nosso caso foi de 2 horas e meia) foi contado como sendo o de permanência naquela temperatura, não se incluindo o tempo de aquecer a mistura até aquela temperatura e nem o tempo de esfriamento até $20 - 25^{\circ}\text{C}$, quando o extrato de pectinas era filtrado.

Verificamos neste tratamento que quando as subfrações são misturadas com água ou com a solução de oxalato de amônio, os fragmentos das mesmas se distribuem de modo heterogêneo no líquido. Esse fato pode ser devido à diferente permeabilidade dos fragmentos e às diferenças de densidade. Dessa observação concluímos que o fracionamento mecânico do sabugo não produziu uma distribuição uniforme quanto à densidade. O arrastamento mecânico poderia ter, sem dúvida, contribuído para isso.

Em vista do tempo prolongado de aquecimento do material com solução de oxalato, introduzíamos esporadicamente água em pequenas porções no sistema para manter sempre o mesmo volume de líquido, com a finalidade de evitar variação de concentração do sal, que resultaria da evaporação de água.

Os resíduos da extração de pectinas, após a lavagem com água, eram guardados úmidos em bequers cobertos com vidro de relógio, aguardando o tratamento seguinte: eliminação da lignina. Não efetuávamos a secagem de todo o material em estufa, mas sim apenas de alguns gramas tomados de diferentes partes, para efeito da determinação da umidade do mesmo. O valor da percentagem de água, além de ser utilizado para o cálculo de "pectinas" extraídas (material base seco), serviria para se calcular o volume de solução de soda cáustica que seria usado no tratamento seguinte, deduzindo-se evidentemente a água que impregnava o material após a extração de pectinas, havendo assim economia de tempo. Os volumes de líquidos usados na eliminação de pectinas foi proporcional aos volumes dos sólidos a serem tratados, pouco mais do que o necessário para cobri-lo.

Os volumes de líquido foram de 750 ml, 4000 ml, 1500 ml e 4000 ml respectivamente para as subfrações $g_2 d_2$, $g_2 d_1$, $g_1 d_2$ e $g_1 d_1$.

Na Tabela nº 10 encontram-se os valores das percentagens de "pectinas" extraídas das quatro subfrações, percentagens essas calculadas pela diferença entre os pesos dos materiais antes e depois da extração, base material seco (foi deduzida a umidade).

Tabela nº 10

Subfração	"Pectinas" % sôbre a subfração
g_2d_2	3,3
g_2d_1	7,6
g_1d_2	6,2
g_1d_1	10,3

O valor da percentagem referente a g_2d_2 é a média de 2 valores, os de mais resultaram de uma única determinação para cada subfração. Convém frisar que o nosso objetivo foi estudar a extração alcalina de hemiceluloses; os tratamentos prévios para eliminar pectinas e lignina fazem parte da sequência operatória do método que adotamos, e cuja bibliografia já tivemos oportunidade de nos referir (19 e 21).

Repetimos a extração de pectinas de g_2d_2 , pelo fato de termos encontrado um valor que imaginávamos baixo. Entretanto, constatamos pela segunda extração que ele se situa naquele nível.

Comparando os valores da Tabela nº 10 com os de trabalhos anteriores (64), nota-se uma certa discrepância entre os mesmos, se bem que em ambos os trabalhos as percentagens dos extratos foram maiores para as subfrações pesadas do que para as leves. A discrepância entre os valores, provavelmente, decorre de se tratar de amostras de sabugo de safras diferentes, diferenças de aspecto do sabugo moído, presença de partículas muito finas na subfração g_1d_1 etc..

O material extraído pela solução oxalato de amônio contém, além de pectinas, outras substâncias, como corante, saponificáveis, etc..

Filtrado da Extração de "Pectinas"

Os filtrados da extração de pectinas das subfrações apresentavam colorido amarelo, tendendo para o castanho, turvando-se após algumas horas de repouso à temperatura ambiente, sendo a velocidade de turvação para as subfrações "leves" maior do que a das "densas", provavelmente por serem aquelas extratos os mais concentrados. Também observamos que os extratos de todas as subfrações, alguns dias após a extração, apresentavam reação ligeiramente alcalina e cheiro de amoníaco, e a seguir de material em putrefação. Esse fato deu-se de forma mais acentuada para as subfrações mais leves. O amoníaco deve ter-se originado do oxalato de amônio.

Os filtrados, no dia após ao da extração de pectinas, eram concentra-

dos a fogo brando (chapa elétrica) e elevados a volume de 4000 ml, para se tomarem alíquotas para dosagem de furfural. Acharmos interessante dosar o furfural para verificar a distribuição de precursores do aldeído nas várias porções de material extraído em cada tratamento específico. Aliás, a pectina é um complexo formado de um certo número de restos de ácido d-galacturônico, mais ou menos esterificados (Dorée (21)), e fornece furfural em condições idênticas das pentosanas, porém não quantitativamente.

Furfural de "Pectinas" das Subfrações

Alíquotas de 500 ml dos extratos, destinadas às dosagens de furfural, foram concentradas a pequeno volume, adicionando-se a seguir HCl no volume de líquido ajustado para análise. Verificamos, por ensaios prévios, que alíquotas de 200 ml eram insuficientes para se dosar o furfural nos líquidos. A verificação era feita com o reativo anilina-ácido acético.

A intensidade da coloração de uma gota do destilado com o reativo dá idéia da quantidade de furfural a ser destilado, e, portanto, indica se convém ou não prosseguir no processo de análise com a amostra tomada.

Caso contrário, podia se chegar a destilar o máximo permissível pela especificação do método, ou seja 400 ml, e se ter apenas uma leve turvação do mesmo, juntando-se solução floroglucina para precipitar o furfural. Procedendo-se desta maneira evita-se perda de tempo e de reagentes.

As alíquotas do extrato de "pectinas" para dosagem de furfural (500 ml) correspondem a 1/8 do peso de materiais submetidos à extração, ou seja, de cerca de 16 g (base seco). Para evitar possíveis falsificações dos resultados das determinações analíticas decorrentes de alteração do extrato com o tempo, as dosagens eram feitas logo que possível, isto é, no dia seguinte à extração de pectinas. Assinalamos que nada de notável observamos com os líquidos quanto a mudança de pH, cheiro, aspecto, etc., decorrido aquêl tempo. Aliás, procedemos dessa maneira também quanto aos extratos de "lignina", que serão abordados logo a seguir. As dosagens de furfural foram feitas em duplicata, sendo que os resultados obtidos se situavam dentro dos desvios normalmente observados na prática (35).

Encontram-se na Tabela nº 11 os valores das percentagens de furfural dos extratos de pectinas calculados sobre os pesos das subfrações submetidas ao tratamento e sobre os pesos dos extratos (base: material seco).

Comparando entre si os valores da Tabela nº 11, observa-se que as subfrações densas, independentemente da granulometria, foram as que forneceram extratos mais pobres em precursores de furfural, principalmente a subfração mais grossa e mais densa. Esses materiais, pelo aspecto que apresentam (côr por exemplo), característico, como resistência ao esmagamento, etc., parecem provir da mesma parte do sabugo (do corpo). Porém, visto ao microscópio

(aumento de 6 vezes), nota-se que a subfração mais fina têm partículas brancas separadas das de cor marron. Todavia, não notamos diminuição do número de partículas brancas após o tratamento com oxalato de amônio. Parece-nos que a grande diferença entre as percentagens de furfural fornecido pelas duas subfrações se deva em parte à granulometria, e em parte à distribuição das partículas.

Tabela nº 11

Subfração	Furfural de "Pectinas" % sobre	
	Subfração	Extrato
$g_2^{d_2}$	0,09	2,72
$g_2^{d_1}$	0,28	3,68
$g_1^{d_2}$	0,20	3,22
$g_1^{d_1}$	0,40	3,88

Nota-se também que as percentagens de furfural calculadas sobre as subfrações iniciais de sabugo (2ª coluna) não são proporcionais às percentagens calculadas sobre o peso dos respectivos extratos (3ª coluna).

Por exemplo, a subfração $g_2^{d_2}$ forneceu pelo tratamento com oxalato de amônio apenas 0,09% de furfural, quando o extrato mostrou conter 2,72%. Como se sabe, o tratamento pelo oxalato de amônio solubiliza não só pectinas como também uma parte das pentosanas contidas no material.

Já que nosso interesse em nossos trabalhos foi somente a verificação do furfural produzido por esses extratos como objetivo de compará-los, não dosamos pectinas; mas nota-se claramente que as percentagens de "pectinas", excetuando a fornecida pela subfração $g_2^{d_2}$, são demasiadamente elevadas. Foi justamente por termos em um tratamento completo de eliminação de pectinas daquela subfração encontrado um valor baixo de percentagem, que fizemos uma segunda verificação. Outrossim, basta consultar a bibliografia para verificar que as percentagens de pectinas em vegetais (que são as únicas fontes naturais dessas substâncias) só atingem altos valores em certos produtos, como por exemplo tubérculos frescos (polpa de beterraba): cerca de 25%; polpa de laranja: em torno de 12%; e em melancias especialmente cultivadas: aproximadamente 25%). Muito ao contrário, em tecidos vegetais lignificados, o teor de pectinas é muito menor, não chegando atingir mais do que 2% (Nikitin). Podemos observar então que foram exageradas, como era de se esperar, as percentagens de "pectinas" que as subfrações forneceram no tratamento pelo oxalato de amônio. O extrato evidentemente continha substâncias

saponificáveis, corantes, etc., o que altera o valor das percentagens de pectinas, embora essas substâncias ocorram em pequenas quantidades.

Devemos considerar que, pelo menos uma parte de polissacarídeos facilmente hidrolisáveis, cuja percentagem no sabugo chega a atingir 20%, encontra-se nos extratos. Para essa verificação seria necessário um grande número de análises, verificação de propriedades físicas (poder rotatório, etc.) precedidos, evidentemente, pelo menos de um fracionamento do extrato, o que não é de interêsse imediato na execução dos trabalhos que de perto ligam à finalidade desta tese.

EXTRAÇÃO DE LIGNINA

Amostras das subfrações g_2d_2 , g_2d_1 , g_1d_2 e g_1d_1 , após a extração de pectinas, foram submetidas à delignificação por solução aquo-alcoólica de hidróxido de sódio, de acôrdo com o método indicado (21).

Esse tratamento é a última fase da preparação do material que vai ser submetido à digestão alcalina para separação de hemicelulose. Neste tratamento procura-se solubilizar a lignina* por solução alcoólica diluída de soda cáustica. A lignina pode ser recuperada pela adição de ácido clorídrico obtendo-se a álcali-lignina ou soda-lignina.

O material é submetido duas vêzes a refluxo com álcool a 50% contendo 1% de soda cáustica durante duas horas. Filtra-se a vácuo em pano e submete-se o material a novo refluxo com álcool a 50% durante uma hora. Filtra-se como anteriormente e lava-se a fundo com água quente (a cêrca de 80°C) até eliminação do álcali. Seca-se em estufa (100 a 105°C) e pesa-se; pela diferença entre o pêsso da amostra antes e depois do tratamento, calcula-se a percentagem de "lignina" extraída.

Como no caso da eliminação de pectinas, as amostras foram tratadas uma de cada vez, decorrendo o mesmo tempo para tôdas as amostras entre o término da extração de pectinas e o início da extração de lignina (15 a 20 horas). Nestes tratamentos, seguimos o mesmo método de trabalho para as quatro subfrações. Os volumes de líquidos usados para cada refluxo foram, aproximadamente, proporcionais aos volumes das amostras, isto é, 2000 ml para as subfrações "densas" e 4000 ml para as "leves". O mesmo fizemos na escolha dos balões nos quais foram efetuados os refluxos (6000 ml para as subfrações "densas" e 12000 ml para as "leves").

No cálculo da concentração de hidróxido de sódio, deduzimos do volume de água calculado o volume de água retido pelo material após a conclusão da extração de pectinas, pois, como dissemos, o resíduo daquele tratamento não

* Constata-se que outros componentes são extraídos com a lignina. Visando maior clareza em nossos trabalhos, convencionamos utilizar o termo "lignina" sempre que nos referirmos a êsses extratos.

foi secado. O aquecimento foi em chapa elétrica. Os tempos de aquecimento especificados acima referem-se à permanência da amostra à temperatura da refluxo (o termômetro, com o bulbo na metade da mistura, marcava de 81 a 84°C no caso da solução de álcali, e entre 80 e 81°C, tratando-se do refluxo com álcool a 50%).

Para se atingir a temperatura de refluxo (a partir da temperatura ambiente de cerca de 27°C) e voltar o conjunto a essa temperatura foram gastos para cada operação (aquecimento e esfriamento) em média 28 minutos.

Na Tabela nº 12 estão as percentagens de "lignina" extraída das amostras das quatro subfrações, as quais se referem ao material seco original.

Tabela nº 12

Subfração	"Lignina" %
$s_2^{d_2}$	25,7
$s_2^{d_1}$	26,4
$s_1^{d_2}$	27,2
$s_1^{d_1}$	31,1

Pela Tabela nº 12 observa-se que as percentagens de "lignina" extraída foram maiores para as subfrações finas do que para as subfrações grossas, confirmando trabalho anterior (65). Quanto ao efeito da densidade, a percentagem de "lignina" extraída da subfração "grossa densa" é maior, apesar de pouco diferir da percentagem do material leve correspondente, o que também está em parte de acordo com aquele trabalho.

Os resíduos da delignificação foram testados com o reativo de floroglucina (1,0 g de floroglucina dissolvida em 100 ml de HCl a 12%) dando resultado negativo (a lignina colora-se em vermelho púrpura pela solução de floroglucina).

No decorrer da delignificação (refluxo com a solução de hidróxido de sódio) os fragmentos de sabugo, com exceção dos que provieram da medula, adquiriram coloração amarela-canário que permaneceu no material mesmo depois de lavado com água quente.

A substância colorida (ou corante) é bastante solúvel na solução diluída de hidróxido de sódio usada nas autoclavagens (à concentração de 4%). Os resíduos das autoclavagens apresentam coloração amarela mesmo depois de lavados.

Observamos também que partículas de sabugo fracionadas provenientes da medula ainda persistem após a delignificação.

Não encontramos na literatura consultada nenhuma referência à presença desse corante quando se faz o tratamento alcalino de materiais celulósicos.

Filtrados da Extração de "Lignina"

Excluindo os filtrados dos refluxos com água-álcool e os líquidos de lavagem, os quais eram de cor amarela-canário, todos os líquidos da extração de lignina apresentaram cor marron-escuro. Os líquidos de cada subfração foram reunidos e submetidos à destilação para recuperar o álcool e em seguida concentrados e elevados ao volume de 4000 ml. Dêstes líquidos foram tomadas alíquotas para a dosagem de furfural. Não concentramos os líquidos a volumes muito baixos por temer aparecimento de precipitado nos mesmos, o que poderia influir na homogeneidade das alíquotas.

Naquela diluição, os líquidos se apresentavam turvos, porém sem material sedimentado. A sedimentação se dava somente de 4 a 5 dias após.

Furfural dos Extratos de "Lignina"

As dosagens de furfural, como as anteriores, foram feitas em duplicata. No caso da subfração g_2d_2 , tomamos alíquotas de 500 ml (o mesmo volume de líquido usado para os extratos de "pectinas"). As alíquotas foram concentradas a pequeno volume, neutralizadas com HCl concentrado e ajustados os volumes finais e a concentração de ácido de acordo com a especificação do método da floroglucina. A destilação do furfural foi normal, completando-se 150 ml. O mesmo não sucedeu com a subfração g_2d_1 . Usando alíquota daquele volume, chegamos a destilar 400 ml da mistura ácido clorídrico-furfural, e o teste com o reativo anilina-ácido acético ainda era positivo, embora acusando pouco furfural.

A dosagem nos pareceu então perdida, porque estava fora da especificação do método analítico. Apesar disso, prosseguimos a destilação recebendo o destilado em outro recipiente, até receber 30 ml (não havia mais furfural no destilado). Ao recipiente que continha os 400 ml de destilado juntamos 40 ml de solução de floroglucina, e ao outro, que fôra diluído a 40 ml, juntamos 4 ml da solução de floroglucina. A diluição e o volume da solução do precipitante foram proporcionais aos respectivos volumes especificados pelo método. No dia seguinte verificamos pelo reativo anilina-ácido acético a presença de furfural no primeiro líquido (400 ml de destilado). A verificação da existência de furfural livre deve ser feita depois da sedimentação total do precipitado de furfural-floroglucide; caso contrário, há retenção do mesmo no papel impregnado com reativo e mascaramento da cor que o aldeí-

do dá com o mesmo reativo.

Pelos motivos acima citados, foram tomadas alíquotas de 100 ml de extrato das subfrações $g_2^{d_1}$, $g_1^{d_2}$, $g_1^{d_1}$, sendo que os volumes destilados da mistura ácido clorídrico-furfural foram respectivamente 300 ml, 210 ml e 330 ml, o que dá idéia das quantidades relativas de furfural nos líquidos.

Têm-se na Tabela nº 13 as percentagens de furfural fornecido pelos extratos de "lignina". Como as anteriores, elas foram calculadas sobre os pesos iniciais das subfrações, que foram submetidas à preparação do material para extração de hemiceluloses (1ª coluna), e sobre os pesos de extratos que resultaram da delignificação-base material seco.

Tabela nº 13

Subfração	Furfural de "lignina" % sobre	
	Subfração	Extrato
$g_2^{d_2}$	0,25	0,97
$g_2^{d_1}$	3,10	11,80
$g_1^{d_2}$	1,40	5,16
$g_1^{d_1}$	4,59	14,76

Comparando entre si os valores das percentagens de furfural fornecido pelos extratos de "lignina" das subfrações, nota-se que são bem maiores para o material leve do que para o material denso, fato êsse também constatado para os extratos de "pectinas". O mesmo acontece com a granulometria, isto é, há mais precursores de furfural nos extratos das subfrações mais "finas". A alta percentagem de furfural da subfração $g_1^{d_1}$ provavelmente decorre do fato de se tratar de material finamente dividido.

Quanto aos valores relativamente elevados de precursores de furfural encontrados nos extratos de "lignina", particularmente nas subfrações leves, provavelmente decorrem da associação de hemiceluloses (pentosanas) à lignina, de um complexo carboidrato-lignina, que, possivelmente é extraído pela solução de hidróxido em água-álcool.

Dosamos o furfural nos resíduos finais da eliminação de "pectinas" e de "lignina", tendo chegado aos resultados que se encontram na tabela que segue.

Comparando os valores das percentagens de furfural da tabela e os das subfrações originais, verifica-se que o enriquecimento em furfural no tratamento prévio foi maior para subfração $g_2^{d_2}$ (cêrca de 20%) e $g_1^{d_2}$ (cêrca de

10%, enquanto que para as demais o teor de furfural permaneceu praticamente o mesmo. Esse assunto voltará a ser abordado no capítulo "Comentários", no qual serão apresentados diagramas mostrando as fases da eliminação de "pectinas" e "lignina", dos quais constam valores numéricos que resultaram desse tratamento.

Subfração	Furfural %
$g_2^{d_2}$	27,18
$g_2^{d_1}$	23,87
$g_1^{d_2}$	22,76
$g_1^{d_1}$	21,41

Observando ao microscópio as subfrações leves (aumento de 6 vezes) nota-se que predominam, nas duas, partículas brancas. Essas partículas, pelo aspecto que têm, parecem pertencer às paredes das cavidades, onde se localizam os grãos de milho.

Por outro lado, calculando-se as percentagens de furfural fornecido sobre o peso dos extratos, nota-se que as subfrações mais leves forneceram extratos mais ricos em precursores do aldeído na extração pelo oxalato de amônio, parecendo daí que, segundo a técnica operatória adotada para separação de pectinas, há predominância de ácidos urônicos do sabugo de milho; nosso trabalho se circunscreveu ao estudo daquele resíduo apenas sob o ponto de vista tecnológico.

DIGESTÃO ALCALINA DAS SUBFRAÇÕES

As subfrações $g_2^{d_2}$, $g_2^{d_1}$, $g_1^{d_2}$ e $g_1^{d_1}$, previamente tratados para eliminar pectinas e lignina, foram submetidas ao tratamento em autoclave, com solução aquosa a 4% (peso específico = 1,0428) de hidróxido de sódio, a fim de extrair as hemiceluloses. Essa concentração de álcali tem sido usada por vários pesquisadores, podendo-se citar entre eles Dwyer (66), que efetuou estudos sistemáticos nesse particular do ponto de vista meramente científico - obtenção e análise de frações de hemiceluloses após a extração alcalina e precipitação fracionada.

A autoclave usada nas experiências é de fabricação FABBE modelo 103-E, em aço inoxidável, aquecimento elétrico (duas resistências), dimensões internas: 240 mm de diâmetro e 350 mm de altura e 240 mm de altura útil, provida de manômetro. Era necessário substituir a alavanca e o contra-peso de controle de pressão por outra mais curta toda vez que se trabalhava à pressão efetiva de $0,5 \text{ Kg/cm}^2$ que corresponde ao nível de "temperatura" mais baixo nas experiências. A alavanca original do aparelho não permitia escape

de vapor àquela pressão, mesmo sem o contra-pêso.

Com o intuito de manter o ciclo de aquecimento e de esfriamento da autoclave mais ou menos o mesmo para cada "temperatura" básica de trabalho, foram efetuados ensaios prévios, sem carga de material, usando sempre o mesmo volume de água (4000 ml) para abastecer o aparelho. Com êsse volume de água, chagava-se à altura do cêsto-suporte da autoclave, onde se assentariam os recipientes que conteriam os materiais em digestão. Verificamos que, para evitar a eventual queima da resistência da autoclave, deve-se tomar essa precaução quanto ao volume de água, devido ao escape de vapor pela válvula de segurança, que é condição necessária para se evitar oscilações da temperatura durante o funcionamento do aparelho.

No decorrer dos ensaios prévios foram anotados a temperatura inicial da água de alimentação da autoclave, o tempo para atingir o expurgo do aparelho, as "temperaturas" básicas, e o instante de abertura da autoclave.

As resistências da autoclave, originalmente comandadas apenas por uma chave, foram ligadas a duas chaves independentes, para permitir um contrôlle mais sensível do aparelho.

Marcha operatória da autoclavagem

Amostras dos resíduos das subfrações g_2d_2 , g_2d_1 , g_1d_2 e g_1d_1 , resultantes dos tratamentos citados (vide capítulo anterior) de cêrca de 3 g cada uma, foram tratadas na autoclave pela solução de álcali (100 ml), quatro amostras por vez, de conformidade com o delineamento estatístico adotado.

A quantidade de material acima citada é adequada para êsse tipo de experiência, conforme verificamos em trabalhos anteriores (67). Por outro lado, verificamos que o volume do líquido (100 ml) de cada tratamento individual se ajusta bem às presentes condições operatórias, pois mantém com boa margem de segurança todo o sólido imerso, evitando aderência de partículas nas paredes do frasco (erlenmeyer de 600 ml).

O carregamento das amostras na autoclave foi sempre feito deixando-se passar alguns minutos após introduzir a solução de hidróxido, para provocar inchamento do material. No momento da introdução do material, a água contida na autoclave estava em ebulição (97,5 a 97,7°C). Para evitar influência pessoal em cada carregamento, as amostras eram colocadas e retiradas da autoclave, na ordem indicada pelo sorteio que consta do Quadro nº 2 (capítulo VI), obedecendo sempre o mesmo sentido na colocação dos erlenmeyers na autoclave, a partir de um local pré-fixado. A mesma ordem operacional foi seguida em outros trabalhos (introdução da solução de hidróxido de sódio, filtração, lavagem, secagem, pesagem, etc.).

Aquecimento e esfriamento da autoclave

O aquecimento da autoclave com as amostras foi feito em condições padronizadas, anotando-se para cada uma das combinações θt , os tempos para se atingir expurgo total (que coincidia com $0,5 \text{ Kg/cm}^2$ de pressão na autoclave). Esgotando o tempo de digestão, deixávamos a autoclave esfriar normalmente até atingir aproximadamente 1 Kg/cm^2 de pressão. Dessa pressão até a pressão atmosférica, liberávamos intermitentemente vapor pela válvula de controle de pressão. Tomávamos esse cuidado para evitar transbordamentos do conteúdo dos erlenmeyers, que poderia resultar da variação brusca de pressão.

Encontram-se na Tabela nº 14 as médias dos tempos observados nas autoclavagens, em minutos, para cada uma das combinações θt (cada valor é a média de quatro observações).

Tabela nº 14

Pressão (Kg/cm ²)	Tempo (minutos) *							pressão ambiente
	0,5	1,0	1,5	2,0	1,5	1,0	0,5	
Combinação								
$\theta_2 t_2$	15	20	22	27	32	36	43	50
$\theta_2 t_1$	13	-	-	-	-	-	-	18
$\theta_1 t_1$	13	-	-	-	-	-	-	18
$\theta_1 t_2$	14	18	21	25	28	34	40	48

(*) Tempo para que as combinações atinjam as diversas pressões.

O tempo de expurgo para eliminar o ar da autoclave foi igual ao tempo para atingir $0,5 \text{ Kg/cm}^2$ de pressão. Os valores dos tempos foram computados logo após o fechamento da autoclave, estando em ebulição a água nela contida. Não foi incluído o tempo de permanência nas "temperaturas" básicas (t_1 e t_2).

Filtração dos Extratos

Terminando o tempo de autoclavagem, e atingida a pressão atmosférica na autoclave, a mesma era aberta, procedendo-se imediatamente à filtração a

(**) O fator aqui designado por temperatura quando referido ao tratamento em autoclave, na realidade representa a ação simultânea da temperatura e da pressão. Preferimos designá-lo por temperatura, pois acreditamos que o efeito principal seja devido a esse fator físico, já que uma variação relativamente pequena de pressão (no caso, de $1,5 \text{ Kg/cm}^2$) não deve influir sensivelmente na marcha do processo considerado.

vácuo em Gooch de vidro com placa filtrante de sílica sinterizada e pequena camada de amianto. Goochs de porosidade média prestam-se para filtração de materiais desse tipo, pois sendo ela rápida, economiza-se tempo e se evita contacto prolongado do material com o extrato alcalino, de que nas atuais circunstâncias, poderia advir mais uma variável no trabalho, ou seja, o tempo de filtração. Mesmo em se tratando de granulometria maior do que 14 mesh, não se poderia prescindir do uso de camada de amianto, devido à fragmentação do material na digestão, dando partículas finas que fatalmente passariam no filtro, provocando o seu entupimento e requerendo refiltração.

O resíduo lavado com água (cêrca de 500 ml, a aproximadamente 80°C) até eliminação completa do álcali era sêco em estufa aquecida por raios infravermelhos a 100 - 105°C até pêsco constante ($\pm 0,5$ mg).

As percentagens de hemiceluloses extraídas (vide tabela nº 17 no capítulo VI) foram calculadas a partir da diferença de pêsco das amostras (deduzida a umidade) antes e depois do tratamento alcalino, sendo que os valores das percentagens que constam da tabela nº 17 referem-se ao material (base sêco) após a eliminação de "pectinas" e "lignina", que foram, aliás, os valores usados no cálculo estatístico para se chegar à análise de variância.

Paralelamente ao trabalho em autoclave, foram feitas determinações dos teores de umidade das subfrações (g_2d_2 , g_2d_1 , g_1d_2 e g_1d_1), as quais, conservadas em erlenmeyers de rólha esmerilhada, aguardavam aquêle tratamento (desde os tratamentos para eliminar "pectinas" e "lignina", isto é, durante 5 meses). Quanto à variação das percentagens de umidade desses materiais, como era de se prever, devido às condições de armazenamento, foi pequena, conforme foi verificado por determinações periódicas.

Filtrados das Autoclavagens

Os extratos contendo hemiceluloses apresentaram coloração amarela-cariário, mais escuro para a subfração g_1d_1 , que, aliás, é a côr que as subfrações adquiriram na última fase do tratamento de eliminação de lignina.

Os líquidos das subfrações pesadas, g_2d_2 e g_1d_2 , turvavam-se ao atingir a temperatura ambiente, enquanto que o da subfração grossa leve g_2d_1 demorava alguns minutos, e o da subfração fina leve g_1d_1 várias horas. Também notamos o aparecimento de depósitos de material branco no fundo dos recipientes após 12 - 15 horas de repouso, cujas quantidades obedeciam a ordem inversa de tempo de turvação dos líquidos, havendo muito pouco para subfração g_1d_1 . Estas observações preliminares davam-nos idéia da relação aproximada de precursores de furfural das quatro subfrações. Trabalho interessante do ponto de vista teórico seria dosar o furfural em cada um dos extratos (num total de 64 extratos) e relacionar com os resíduos respectivos, também dosando aquí o furfural. Esse trabalho (dependendo de no mínimo dois auxilia-

res. de laboratório à disposição) demoraria aproximadamente dois meses. Toda via, como já tínhamos programado os nossos trabalhos nas derivações que mais convinham às atuais pesquisas que tínhamos em vista - essencialmente de fundo tecnológico - deixamos essa parte de lado; circunscrevemo-nos a dosagens de furfural em extratos obtidos nas condições extremas de trabalho pré-fixadas, ou seja, em $\theta_1 t_1$ e $\theta_2 t_2$.

Tendo em conta essas observações, submetemos os quatro extratos de uma das autoclavagens em $\theta_2 t_2$ a refluxos com solução de HCl a 12%, seguindo as especificações do método analítico da floroglucina; evidentemente neutralizado antes o líquido alcalino, de modo a se ter aquela concentração de ácido na operação de refluxo. Todos os extratos acima citados tiveram comportamento parecido quanto à desidratação de pentoses que dão o furfural. Usando o reativo anilina-ácido acético para verificar a presença de furfural nos líquidos em refluxo, notamos a rapidez da formação do aldeído nas condições acima citadas, o que não acontece quando se trata das subfrações que davam origem aos respectivos extratos alcalinos, como tivemos ocasião de verificar. Outro fato que verificamos, como era de se prever, em vista de alta tensão de vapor de furfural, é a perda de quantidades apreciáveis do aldeído na forma não condensada, na saída do refrigerador, mesmo com boa circulação de água. Possivelmente seja essa uma das razões porque o processo convencional de fabricação de furfural em geral dá rendimentos pouco maiores do que 50% sobre o teórico.

Com a finalidade de verificar a precipitabilidade de hemiceluloses de extratos alcalinos reunidos de várias autoclavagens, tomamos o volume de 1 litro dos mesmos a fim de precipitar hemiceluloses. Seguimos uma das técnicas indicadas sumariamente na literatura especializada (22). Baseia-se ela, como outras técnicas que há a êsse respeito, na grande hidrofília das hemiceluloses, de modo que a adição de solventes de média a baixa polaridade (álcool e acetona, por exemplo), em pH ajustado, precipita as hemiceluloses.

Tomando alíquotas daquele volume de extratos (1000 ml) foram feitas várias tentativas para precipitar as hemiceluloses adicionando ácido acético, à procura de pH apropriado, e em seguida álcool etílico. Foi verificado que o ponto ótimo de precipitação (precipitado branco floculento) situa-se a pH próximo de 5. Quanto à quantidade de álcool adicionado, verificamos que a velocidade de precipitação de hemiceluloses é de certo modo proporcional à quantidade de álcool adicionado. Verificamos que a adição do álcool, a 99° G.L. em volume equivalente a 68% do volume de solução de hemiceluloses foi o mínimo requerido para a precipitação total de hemiceluloses. O aumento de temperatura não se mostrou favorável à precipitação, sendo que o melhor nível pareceu-nos situar entre 20 e 24°C.

Não poderíamos deixar de nos referir aqui, nesse particular, aos trabalhos efetuados por Dorée (21), que, tendo em vista estudo pormenorizado

de constituintes do sabugo, com a finalidade essencialmente teórico-científica, aplicou aos extratos a precipitação fracionada, usando mais do que um agente precipitante. Dorée cita ter obtido quatro frações de hemiceluloses, que no total davam um rendimento sobre o sabugo de 5,2% em hemiceluloses, havendo uma amplitude máxima entre os valores citados de 7,5. Em condições bem diferentes quanto ao tratamento alcalino, alguns de nossos extratos deram por precipitação com álcool um rendimento que calculamos ser de 25% sobre o sabugo. Evidentemente não estamos querendo fazer aqui comparação de resultados, citamos os trabalhos de Dorée a fim de justificar em parte, já que tínhamos em vista um estudo, mais do ponto de vista tecnológico do que puramente científico, os tratamentos drásticos que aplicamos na extração alcalina do que o usado por aquêle pesquisador, forçosamente tinham que dar, como de fato deram, um rendimento em hemiceluloses aproximadamente três vezes maior do que o obtido por Dorée.

Furfural de extratos da digestão alcalina

A fim de verificar o rendimento em furfural de algumas das autoclavagens, dosamos o aldeído nos líquidos obtidos em quatro autoclavagens efetuadas nas condições extremas, ou seja, em $\theta_1 t_1$ e $\theta_2 t_2$. Escolhemos os extratos daqueles, porque é de se supor que os rendimentos das autoclavagens, em aldeído, obtidos nas condições intermediárias, ou seja, em $\theta_2 t_1$ e $\theta_1 t_2$, situam-se entre os rendimentos das digestões em $\theta_1 t_1$ e $\theta_2 t_2$.

Nesse trabalho, foram usados os extratos obtidos na 10ª, 11ª, 15ª e 16ª autoclavagens. Escolhemos essas autoclavagens por que, estando elas em sucessão duas a duas, facilitaria as determinações de furfural, no que diz respeito à economia de tempo, pois se trata de trabalho rotineiro. Como os filtrados das digestões iriam se destinar à análise química, foi necessário adaptar uma alonga à rôlha de borracha que sustentava o Gooch de vidro, para evitar perda de líquido na filtração, que fatalmente haveria pela sucção da bomba de vácuo. Os filtrados foram elevados ao volume de 1000 ml, usando-se sempre o mesmo matraz.

Foram tomadas alíquotas daquele volume (1000 ml) de modo a se ter péso de material a ser analisado, que se situa dentro das especificações do método analítico da floroglucina. Assim foram tomadas alíquotas proporcionais aos extratos, isto é, 100 ml e 200 ml respectivamente, para os extratos obtidos em $\theta_2 t_2$ e $\theta_1 t_1$. As alíquotas foram concentradas a pequeno volume, neutralizadas com HCl a 36% (densidade = 1,19) ajustando-se a concentração do ácido (12%) e o volume de líquido (100 ml). Verificamos que a fase preliminar do método de dosagem do furfural (destilação da mistura ácido clorídrico-aldeído), foi normal, satisfazendo plenamente as especificações do método analítico da floroglucina quanto à velocidade da destilação (30ml em cada 10 minutos).

Encontram-se na Tabela nº 15 os valores das percentagens de furfural que resultaram das análises, calculados sobre o material (livre de "pectinas" e "lignina") que foi submetido à digestão alcalina e sobre a subfração original (3ª coluna).

Tabela nº 15

Subfração	Condições $\theta_1 t_1$	
	Furfural % sobre o material sêco	
	Resíduos de + "Hemiceluloses"	Subfração Original
$g_2 d_2$	19,50	13,85
$g_2 d_1$	15,53	10,25
$g_1 d_2$	16,40	10,92
$g_1 d_1$	12,06	7,07

Tabela nº 16

Subfração	Condições $\theta_2 t_2$	
	Furfural % sobre o material sêco	
	Resíduo de + "Hemiceluloses"	Subfração Original
$g_2 d_2$	22,81	16,20
$g_2 d_1$	17,93	11,83
$g_1 d_2$	18,33	12,21
$g_1 d_1$	15,34	8,99

Baseando-se nos valores das percentagens de furfural das subfrações livres de "pectinas" e "lignina" e os valores constantes da 2ª coluna das tabelas nºs. 15 e 16, calculamos os rendimentos em furfural das digestões nas condições acima citadas (Quadro 1).

Comparando entre si os valores das percentagens de furfural calculados sobre os resíduos de "hemiceluloses", nota-se que, nas duas condições de trabalho, são maiores para as subfrações mais densas; o mesmo se dando

(+) após a extração de "pectinas" e "lignina". Adotamos "hemiceluloses" por se tratar de resíduo que contém hemiceluloses e celulose.

com a soma dos valores referentes ao material mais grosso.

Quadro 1

Subfração	Rendimento em furfural %	
	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_2$
$g_2 d_2$	$(19,50/27,13) \times 100 = 71,87$	$(22,81/27,13) \times 100 = 84,07$
$g_2 d_1$	$(15,53/23,87) \times 100 = 65,06$	$(17,93/23,87) \times 100 = 75,11$
$g_1 d_2$	$(16,40/22,76) \times 100 = 72,05$	$(18,33/22,76) \times 100 = 80,53$
$g_1 d_1$	$(12,06/21,41) \times 100 = 56,32$	$(15,34/21,41) \times 100 = 71,65$

Vê-se pelas tabelas n^{os}. 15 e 16, também, que, independentemente da granulometria ou densidade, ao se passar de $\theta_1 t_1$ a $\theta_2 t_2$, os aumentos de rendimento em furfural situam-se no mesmo nível, estando próximos do valor calculado estatisticamente para hemiceluloses, ou seja, 2,7 unidades (%) por hora.

Note-se que a subfração mais fina e mais leve foi a que deu o rendimento mais baixo. Esse fato provavelmente seja devido à tendência que o material fino tem a se aglomerar, principalmente tratando-se de trabalhos em autoclave sem agitação e em pressões relativamente baixas (0,5 e 2 Kg/cm²).

C A P Í T U L O VI

OBTENÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS (CELULOSE E HEMICELULOSES)

ESCOLHA DO DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

Por só dispor de uma autoclave para operar em condições sensivelmente iguais, foi escolhido o delineamento em canteiros subdivididos que, reconhecidamente, conduz a resultados menos precisos do que o fatorial correspondente sem restrições. No nosso caso, os efeitos tempo e temperatura eram necessariamente "fundidos" com a comparação entre "blocos", enquanto que a influência dos fatores granulometria e densidade, bem como suas interações, podiam ser avaliadas com a mesma precisão de uma experiência sem restrições. Como esperávamos por trabalhos anteriores (inéditos) que os efeitos dos fatores tempo e "temperatura" fossem apreciáveis - fato que realmente se verificou - a restrição imposta pelo delineamento sobre a precisão dos efeitos desses dois fatores não nos preocupou sobremaneira.

ESQUEMA DAS DIGESTÕES EM AUTOCLAVE

Escolhido o delineamento estatístico das experiências na autoclave foi organizado o esquema das digestões, obtido por sorteio (Quadro 2).

As digestões seguiram a ordem das combinações θt (em número de quatro).

Vê-se pelo Quadro 2 que se tem 4 repetições, cada uma com 4 experiências (autoclavagens) nas condições $\theta_1 t_1$, $\theta_1 t_2$, $\theta_2 t_1$ e $\theta_2 t_2$, totalizando 16 experiências. Como em cada autoclavagem usamos quatro amostras (uma de cada subfração) o número total de amostras foi 64.

As autoclavagens obedeceram a ordem expressa no Quadro 2, isto é, no primeiro dia de trabalho as condições ^{foram} $\theta_2 t_2$ e subfrações $g_1 d_2$, $g_2 d_2$, $g_2 d_1$ e $g_1 d_1$, e assim sucessivamente até o 16º dia de autoclavagem.

Concluídas as operações subsequentes (filtração, lavagem dos resíduos, etc.), foram calculadas as percentagens de hemiceluloses extraídas das respectivas subfrações livres de "pectinas" e "lignina". Os valores das percentagens (Tabela nº 17) referem-se aos pêsos das amostras (base material seco) que foram submetidas ao tratamento alcalino na autoclave.

Quadro 2

Repetição nº	Combinação	Subfração
1	$\theta_2 t_2$	$g_1 d_2, g_2 d_2, g_2 d_1, g_1 d_1$
	$\theta_1 t_2$	$g_1 d_1, g_2 d_1, g_1 d_2, g_2 d_2$
	$\theta_2 t_1$	$g_2 d_1, g_1 d_1, g_2 d_2, g_1 d_2$
	$\theta_1 t_1$	$g_1 d_2, g_1 d_1, g_2 d_1, g_2 d_2$
2	$\theta_1 t_2$	$g_1 d_1, g_1 d_2, g_2 d_1, g_2 d_2$
	$\theta_2 t_1$	$g_1 d_2, g_2 d_1, g_1 d_1, g_2 d_2$
	$\theta_1 t_1$	$g_2 d_1, g_1 d_1, g_2 d_2, g_1 d_2$
	$\theta_2 t_2$	$g_1 d_1, g_2 d_1, g_1 d_2, g_2 d_2$
3	$\theta_1 t_2$	$g_1 d_2, g_2 d_2, g_2 d_1, g_1 d_1$
	$\theta_2 t_2$	$g_1 d_1, g_2 d_1, g_2 d_2, g_1 d_2$
	$\theta_1 t_1$	$g_2 d_2, g_1 d_1, g_2 d_1, g_1 d_2$
	$\theta_2 t_1$	$g_2 d_2, g_1 d_1, g_1 d_2, g_2 d_1$
4	$\theta_2 t_1$	$g_2 d_1, g_1 d_1, g_1 d_2, g_2 d_2$
	$\theta_1 t_2$	$g_1 d_1, g_2 d_2, g_1 d_2, g_2 d_1$
	$\theta_1 t_1$	$g_2 d_2, g_1 d_1, g_2 d_1, g_1 d_2$
	$\theta_2 t_2$	$g_2 d_2, g_1 d_1, g_1 d_2, g_2 d_1$

Tabela nº 17

Autoclavagens

% de hemiceluloses

Subfração	$\theta_2 t_2$	$\theta_1 t_2$	$\theta_2 t_1$	$\theta_1 t_1$
$g_2 d_2$	41,13	41,98	38,53	35,72
$g_2 d_1$	42,37	41,19	35,79	36,32
$g_1 d_2$	41,76	42,41	38,75	35,64
$g_1 d_1$	36,95	33,85	29,77	26,34

1ª repetição

... continuação Tabela nº 17

Subfração	$\theta_1 t_2$	$\theta_2 t_1$	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_2$
$\varepsilon_2 d_2$	38,97	39,99	37,64	41,67
$\varepsilon_2 d_1$	33,36	31,30	33,47	41,78
$\varepsilon_1 d_2$	33,11	28,88	32,11	41,71
$\varepsilon_1 d_1$	28,55	29,05	25,45	37,86

Subfração	$\theta_1 t_2$	$\theta_2 t_2$	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_1$
$\varepsilon_2 d_2$	38,06	40,05	31,73	37,32
$\varepsilon_2 d_1$	39,61	42,04	30,31	36,20
$\varepsilon_1 d_2$	38,29	43,90	36,09	35,26
$\varepsilon_1 d_1$	35,41	37,72	20,44	32,62

Subfração	$\theta_2 t_1$	$\theta_1 t_2$	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_2$
$\varepsilon_2 d_2$	39,31	42,32	36,74	42,53
$\varepsilon_2 d_1$	33,09	41,90	30,97	41,95
$\varepsilon_1 d_2$	38,04	43,33	33,67	40,51
$\varepsilon_1 d_1$	28,13	39,76	22,62	37,75

Submetendo os dados da Tabela nº 17 à análise de variância segundo o esquema de "blocos em canteiros subdivididos", que foi utilizado no delineamento (54) chegamos ao seguinte Quadro.

Quadro 3

Análise de Variância

Fonte de variação	ϕ	Sq	Qm	F
Entre re petições	3	72,1882	24,0606	1,5298
θ	1	116,4511	116,4511	7,4195*
t	1	666,3497	666,3497	42,4553***
θt	1	0,8033	0,8033	(19,5385)
Resto I (por dif.)	9	141,2575	$s^2_I = 15,6953$	$\therefore s_I = 3,96$
Total en tre blocos	15		997,0498	
g	1	187,7928	187,7928	44,5902***
θg	1	4,4153	4,4153	1,0484
tg	1	17,5850	17,5850	4,1754* (P= 5%)
θtg	1	0,0736	0,0736	(57,2219)
d	1	277,2641	277,2641	65,8345***
θd	1	8,4899	8,4899	2,0141
td	1	45,3097	45,3097	10,7585**
θtd	1	0,1712	0,1712	(24,6000)
gd	1	74,6712	74,6712	17,7302***
θgd	1	8,4608	8,4608	2,0090
tgd	1	0,0006	0,0006	(7019)* (P= 1%)
θtgd	1	19,5695	19,5695	4,6466* (P= 5%)
Resto II (por dif.)	36	151,6172	$s^2_{II} = 4,2115$	$\therefore s_{II} = 2,05$
Dentro de blocos (por dif.)	48		795,4189	
	63		1792,4687	

(*) significativo; (**) altamente significativo; (***) certeza estatística

$$5\% > P > 1\%$$

$$1\% > P > 0,1\%$$

$$0,1\% > P$$

Precisão experimental referente às medidas dos efeitos dos fatores "tempo" (θ) e "temperatura" (t): $S = 2,05$ unidades (%). Como $\bar{x} = \frac{T}{64} = 36,266 \therefore$
 \therefore coeficiente de variação = $\frac{2,05}{36,266} = 0,0565 = 5,65\%$.

CELULOSE DE RESÍDUOS

A fim de comparar entre si alguns resíduos obtidos na digestão em autoclave, dosamos as celuloses alfa, beta e gama na mistura dos resíduos de cada uma das subfrações, obtidos em $\theta_1 t_1$ e $\theta_2 t_2$. Encontram-se nas tabelas nº 18 e nº 19 os resultados dessas determinações (média aritmética) de dois valores para cada subfração.

Tabela nº 18

Condições $\theta_1 t_1$			
Subfração	Celulose %		
	alfa	beta	gama
$g_2 d_2$	96,3	2,4	0,7
$g_2 d_1$	91,7	1,9	3,5
$g_1 d_2$	95,2	3,3	1,6
$g_1 d_1$	89,5	2,9	4,7

Tabela nº 19

Condições $\theta_2 t_2$			
Subfração	Celulose %		
	alfa	beta	gama
$g_2 d_2$	96,2	3,4	0,8
$g_2 d_1$	94,1	2,2	4,1
$g_1 d_2$	94,6	3,8	1,6
$g_1 d_1$	92,6	2,7	3,8

Vê-se pelas tabelas acima que os resíduos da digestão alcalina (tanto em $\theta_1 t_1$ como $\theta_2 t_2$) ^{das subfrações} mais densas, ($g_2 d_2$ e $g_1 d_2$), particularmente a primeira, mostraram ser mais ricos em celulose alfa (celulose "verdadeira") do que os ^{das} mais leves.

Também se observa que os resíduos da subfração $g_1 d_1$ foram os mais pobres em celulose alfa, notadamente os obtidos em $\theta_1 t_1$, sendo, só por êsse fato, pouco recomendada, em comparação com os outros, a sua utilização como fonte de celulose.

Quando à celulose degradada, isto é, a que se apresenta na forma beta, a análise mostrou que houve, de modo geral, um ligeiro aumento nas suas percentagens ao se passar de $\theta_1 t_1$ a $\theta_2 t_2$.

Com referência à celulose gama, a qual serve de indicação da hemicelulose natural, nota-se que ela predomina nos resíduos das subfrações mais leves, o que é mais um agravante quanto à utilização como fonte de celulose química.

CONSIDERAÇÕES SOBRE A ANÁLISE ESTATÍSTICA

1) A análise estatística dos resultados experimentais, obtidos nos tratamentos alcalinos, mostraram que as repetições foram efetuadas em boas condições de reprodutibilidade, podendo-se atribuir o afastamento verificado com a 6ª repetição meramente ao acaso.

2) O efeito do tempo de cozimento resultou significativo ao nível de 5%, sendo de se presumir que êsse fator exerça uma influência sobre os resultados.

3) A significância do fator "temperatura" atingiu e ultrapassou de longe o nível crítico de "certeza estatística" ($P < 0,1\%$), mostrando que êsse fator exerce, sem dúvida, influência no fenômeno estudado.

4) A interação dos dois fatores acima mencionados resultou não significativa, mostrando que seus efeitos podem ser considerados independentes, um em relação ao outro.

5) O desvio padrão experimental das medidas da influência dos fatores "tempo" e "temperatura" foi de 3,96 unidades (%), conduzindo a um coeficiente de variação de 10,9%. Visto como $\bar{x} = T/64 = 36,266$, logo o coeficiente de variação = $3,96/36,266 = 0,1092 = 10,92\%$. Êsse desvio padrão resultou maior, como era de se esperar, do que o desvio padrão "dentro de blocos", que mede a precisão do efeito dos outros fatores considerados no presente trabalho e de suas interações, desvio padrão êsse que resultou de apenas 2,05 unidades (%). A êsse valor corresponde um coeficiente de variação, calculado da mesma forma que o anterior, de 5,65%.

6) Tanto o efeito da granulometria como o da densidade resultaram evidenciados ao nível de certeza estatística, bem como sua interação, mostrando que o efeito de cada um desses fatores depende do nível em que fôr fixado o outro.

7) Nenhum desses dois fatores acima considerados apresenta interação com o fator tempo, sendo de se presumir que seu efeito seja independente desse último, enquanto que a análise estatística mostrou haver razões de se supor que a ação dos fatores granulometria e densidade, principalmente desse último, depende do nível em que fôr fixado o fator temperatura.

8) Nenhuma das interações dos quatro fatores, tomados três a três, resultou significativa, e mesmo o valor, um tanto elevado para F, correspondente à interação tgd , corresponde a um quociente invertido de P igual a aproximadamente 1%, podendo ser, portanto, ignorado como é de praxe.

9) Quanto à interação dos quatro fatores θtgd , o quociente F apenas chegou a atingir o nível de $P = 5\%$, o que pode ser considerado no caso presente como carecendo de expressão física, vista a inversão dos quocientes correspondentes às interações três a três, e a grande significância atingida por três dos quatro fatores examinados. De qualquer maneira, era de se esperar mesmo que entre 17 comparações independentes estabelecidas, uma atingisse o nível de 5%, exclusivamente ao acaso.

Baseando-nos nas conclusões da análise estatística que acabamos de efetuar, podemos passar à avaliação e apresentação dos vários efeitos considerados.

1) Assim, quanto ao efeito do tempo, que como vimos é independente dos outros fatores, êle resulta ser igual a $86,33/32 = 2,70$ unidades (%) por hora, significando que em média é de se esperar que nas condições da presente experiência as percentagens de hemiceluloses extraídas aumentem dêsse valor quando a operação é prolongada por uma hora, qualquer que seja a temperatura, granulometria ou densidade do material. O erro padrão dêsse valor médio é de uma unidade (1%).

2) Já o efeito do fator "temperatura" não pode ser expresso de maneira tão singela, pois a análise estatística mostrou haver razões de se supor que existe uma influência dêsse fator sôbre a maneira de agir dos fatores granulometria e densidade. Como por sua vez os efeitos dêsses dois últimos fatores são com certeza interdependentes, a maneira correta de apresentar os resultados colhidos consiste na tabela de tripla entrada abaixo, na qual cada uma das médias, correspondentes à combinação de fatores citada, vem afetada por um erro padrão de $2,05/\sqrt{8} = 0,72$ unidades (%).

t_1				t_2			
g_1		g_2		g_1		g_2	
d_1	d_2	d_1	d_2	d_1	d_2	d_1	d_2
26,80	34,80	33,43	37,12	35,98	40,62	40,52	40,84

Os números constantes da tabela acima referem-se a um tempo médio de tratamento, ou seja, uma hora.

Quanto ao comportamento das subfrações, face ao hidróxido alcalino no que concerne a extração de precursores de furfural, nas condições experimentais do presente trabalho, pode-se considerar entre outras, a difusão como um dos fatores que controla o fenômeno.

Se a difusão para dentro e para fora dos grãos fôsse o principal mecanismo responsável pela extração de precursores de furfural, esperaríamos que o material mais fino apresentasse pelo menos, para os tempos de tratamentos curtos, rendimentos superiores ao material mais grosso. Conforme ficou comprovado acima, confirmando aliás trabalhos anteriores, efetuados em um número de condições diversas (67), exatamente o contrário acontece. Esse fato demonstra que a velocidade de difusão, no caso presente, não pode ser o fator que controla o fenômeno, devendo procurar uma explicação para o mesmo. Acreditamos ter encontrado essa explicação nas diferenças morfológicas das frações fina e grossa, conforme resulta de uma inspeção das mesmas, tanto macroscópica como microscópica das mesmas. As diferenças morfológicas podem depender do próprio arcabouço celulósico, e êste implicando na distribuição de constituintes, e em última análise, da composição química.

Essa explicação está reforçada por um grande número de determinações analíticas de furfural que fizemos em fração grossa e fina de sabugo de milho.

O fato de o material se separar espontaneamente durante a moagem em duas frações, a mais grossa das quais é mais rica em elementos que fornecem o furfural, é interessante do ponto de vista industrial; pois justamente êsse se mais grosso é de industrialização mais fácil e menos dispendiosa.

Por outro lado, a separação do sabugo moído em duas frações, uma mais densa que é a mais rica em hemiceluloses, é outro fator de grande interesse industrial; sem dúvida o de densidade menor é menos valioso não só quanto ao processamento químico em si, como transporte, ensilhagem, perda na forma de poeira, etc..

Procuramos manter essas e outras variações (temperatura e tempo) dentro de limites razoáveis para uma exploração industrial futura. Quanto ao fator temperatura, verificamos (trabalhos inéditos) que digestões das subfrações com solução de hidróxido de sódio, em refluxo, dão bons rendimentos em hemiceluloses, podendo-se pensar em usar êsse nível.

Entretanto, convém notar que: 1) o refluxo consome calor em relação à autoclavagem em temperatura fixa; 2) é provável que o efeito principal da ebulição seja a agitação. Isso mostra que seria possível, eventualmente, aliar a vantagem de uma temperatura mais elevada na autoclave, vantagem essa que o presente trabalho demonstrou existir sem dúvida, à vantagem da operação em ebulição, adaptando-se um agitador conveniente da massa autoclavada durante a operação.

Nota: Examinando-se o Quadro constante das conclusões do trabalho "Hemiceluloses de frações de sabugo de milho" (67), verifica-se que os resultados nêles apresentados são parecidos e mesmo ligeiramente superiores aos do presente trabalho, apesar de terem sido obtidos em banho-maria. Além de uma possível influência da procedência e estado de conservação da partida de sabugo utilizada, atribuímos essas diferenças à eliminação de partículas finas que foi feita naquele trabalho, partículas essas que realmente fornecem bem menos hemiceluloses, conforme foi aqui comprovado, e também ao fato de os extratos obtidos naquele trabalho terem provavelmente contido outras substâncias que não são precursores de furfural, pois os rendimentos nesse produto foram extremamente baixos (da ordem de 7% sobre as frações originais), conforme tivemos ocasião de verificar pela análise química (68).

Daí, a principal razão pela qual escolhemos $109,8^{\circ}\text{C}$ como temperatura mínima do presente trabalho. Por outro lado, limitamos a temperatura máxima $132,3^{\circ}\text{C}$ para evitar o perigo de degradação de precursores de furfural.

Em dadas condições de trabalho, era de se esperar que o tempo da operação favoreceria até um certo limite o rendimento. Por outro lado, por razões econômicas não haveria interêsse de se experimentar tempos excessivamente longos, inaproveitáveis na prática industrial. Por essa razão escolhemos para o presente trabalho a faixa de 1/2 hora até 1 1/2 hora como sendo a mais promissora, tendo-se em vista a industrialização futura do processo.

Quanto à granulometria, a justificativa da escolha de dois níveis encontra-se no Capítulo V.

Como as várias subfrações forneceram teores diferentes de extratos, não só no tratamento prévio ("pectinas" e "lignina"), como na digestão alcalina em autoclave, torna-se aconselhável repetir a análise de variância sobre os dados recalculados em função do material original.

Procedendo dessa maneira resultam o Quadro 4 (percentagens de hemiceluloses calculadas sobre as subfrações originais, base material seco) e a análise de variância correspondente, que se encontram logo a seguir.

Quadro 4

Autoclavagens

% de Hemiceluloses

Subfração	$\theta_2 t_2$	$\theta_1 t_2$	$\theta_2 t_1$	$\theta_1 t_1$
$g_2 d_2$	29,20	29,81	27,36	25,36
$g_2 d_1$	27,96	27,19	23,62	23,97
$g_1 d_2$	27,81	28,26	25,79	23,74
$g_1 d_1$	21,65	19,84	17,45	15,44

Subfração	$\theta_1 t_2$	$\theta_2 t_1$	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_2$
$g_2 d_2$	27,67	28,39	26,72	29,59
$g_2 d_1$	22,02	20,66	22,09	25,57
$g_1 d_2$	22,05	19,23	21,39	27,78
$g_1 d_1$	16,73	17,02	14,91	22,19

Subfração	$\theta_1 t_2$	$\theta_2 t_2$	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_1$
$g_2 d_2$	27,02	28,43	22,53	26,50
$g_2 d_1$	26,14	27,75	20,00	23,89
$g_1 d_2$	25,50	29,24	23,82	23,48
$g_1 d_1$	20,75	22,10	11,98	19,12

Subfração	$\theta_2 t_1$	$\theta_1 t_2$	$\theta_1 t_1$	$\theta_2 t_2$
$g_2 d_2$	27,91	30,05	26,09	30,20
$g_2 d_1$	21,84	27,65	20,44	27,69
$g_1 d_2$	25,33	28,86	22,42	26,98
$g_1 d_1$	16,48	23,30	13,26	22,12

Análise de Variância

Fonte de variação	ϕ	Sq	Qm	F
Entre re petições	3	31,1478	10,3826	2,2304
θ	1	52,7984	52,7984	11,3425 ^{**}
t	1	287,5992	287,5992	61,7841 ^{***}
θt	1	0,0446	0,0446	(104,3699)
Resto I (por dif.)	9	41,8942	$s_I^2 = 4,6549$	$\therefore s_I = 2,15$
Total en tre blocos	15	413,4842		
g	1	282,6181	282,6181	114,1384 ^{***}
θg	1	1,7259	1,7259	(1,4346)
tg	1	5,3650	5,3650	2,1667
θtg	1	0,1032	0,1032	(23,9932)
d	1	384,6111	384,6111	155,3293 ^{***}
θd	1	3,1818	3,1818	1,2850
td	1	14,9093	14,9093	6,0212 [*]
θtd	1	0,0709	0,0709	(34,9238)
gd	1	42,5593	42,5593	17,1880 ^{***}
θgd	1	3,9851	3,9851	1,6094
tgd	1	0,0512	0,0512	(48,3613)
θtgd	1	6,2312	6,2312	2,5165
Resto II (por dif.)	36	89,1415	$s_{II}^2 = 2,4761$	$s_{II} = 1,57$
Dentro de blocos (por diferença)	48	834,5536		
TOTAL	63	1248,0378		

(*) Significativo; (**): Altamente significativo; (***) certeza esta-
tística

$$5\% > P > 1\%$$

$$1\% > P > 0,5\%$$

$$0,1\% > P$$

Precisão experimental referente às medidas dos efeitos dos fatores "tempo" (θ) e "temperatura" (t) : $s = 1,57$ unidades (%). Como $\bar{x} = T/64 = 1532,15/64 = 23,94$ \therefore coeficiente de variação = $1,57/23,94 = 0,0657 = 6,57\%$.

Verifica-se que a interpretação estatística é essencialmente a mesma, tendo havido apenas um reforço da significância das interações td e tg (que passou a ser não significativa).

Outrossim, as interações tgd e θ tgd resultaram completamente não significativas.

Conclui-se que a discussão concernente à análise de variância anterior continua plenamente válida.

C A P Í T U L O V I I

C O M E N T Á R I O S

A fim de se ter uma visão global do comportamento das subfrações quanto ao tratamento prévio (eliminação de pectinas e lignina) que facilite a comparação entre as várias subfrações, em relação ao enriquecimento e perdas de furfural nesses processos, viabilidade de aproveitamento dos extratos, utilização econômica de cada uma das subfrações, foram organizados os diagramas que seguem. Constatam dos mesmos: sequência operatória da eliminação de pectinas e lignina, dados experimentais obtidos nesses tratamentos (coligidos das tabelas n.ºs. 10, 11, 12 e 13), perda de furfural e rendimentos.

Para uma rápida visualização dos diagramas, achamos conveniente fazer uma breve referência a um deles. Seja por exemplo a subfração g_2d_2 (100 g de material ou seja 22,66 g de furfural que corresponde à percentagem de aldeído naquela subfração original). Nessa base, o tratamento pelo oxalato de amônio forneceu 3,3 g de extrato de "pectinas", extrato esse que a análise revelou conter 0,09 g de furfural*.

O resíduo do tratamento acima foi submetido à extração de lignina por solução aquo-alcoólica de hidróxido de sódio, de acordo com a técnica indicada, resultando 71 g de um novo resíduo designado por "hemiceluloses" (constituído, na realidade, principalmente de celulose e hemiceluloses), e 25,7 g de extrato de "lignina", contendo 0,25 g de furfural.

Como a percentagem de furfural do resíduo de "hemiceluloses" é 27,18, e como o peso desse resíduo foi de 71 g, têm-se $0,2718 \times 71 = 19,30$ g de furfural naquele material. Têm-se então que a perda total** de furfural no tratamento prévio foi $22,66 - 19,30 = 3,36$ g, ou seja $3,36/22,66 \times 100 = 14,82\%$ do total de furfural inicial. Dessa perda total têm-se uma parcela decomposta durante o tratamento, dada por $3,36 - (0,09 + 0,25) = 3,02$ g, equivalendo a $3,02/22,66 \times 100 = 13,32\%$ do total, e outra dada por $0,09 + 0,25 = 0,34$ g, equivalendo a 1,50% do total, em princípio ainda re-

(*) Na realidade, é claro que esse furfural não existe pré-formado no material inicial; o que se quer dizer é apenas, mediante um tratamento adequado, esse material será capaz de fornecer a quantidade mencionada desse composto. No decorrer da presente discussão, a expressão "contém ... % de furfural" será sempre utilizada nesse sentido, a fim de abreviar a linguagem.

(**) Como perda total de furfural se entende a soma da parte que realmente foi perdida por decomposição, e da parte que ficou em estado potencial nos extratos.

cuperável conforme os processos ulteriores de industrialização dos extratos de "pectinas" e "lignina".

Reunindo para efeito de comparação os valores das percentagens de perdas de furfural, organizamos o Quadro abaixo:

Quadro 5

Subfração	Total	Perda de furfural	
		Decomposto	Fração potencialmente recuperável
$g_2^{d_2}$	14,82	13,32	1,50
$g_2^{d_1}$	25,38	9,93	15,45
$g_1^{d_2}$	30,99	24,02	6,97
$g_1^{d_1}$	43,64	21,23	22,41

Vê-se pelo quadro acima e pelo diagrama correspondente que, embora a quase totalidade de furfural extraído da subfração mais grossa e mais densa tenha se decomposto, houve um enriquecimento de potencial em furfural do resíduo final do tratamento prévio de cerca de 20% sobre o material original, o que nos parece interessante do ponto de vista econômico. Foi a subfração que apresentou a maior percentagem em peso dentre as 4 obtidas no fracionamento mecânico, isto é, 66% do total de sabugo que foi moído, peneirado e ventilado (as perdas de moagem e classificação foram insignificantes como tivemos ocasião de comentar no Capítulo V).

Outrossim, se raciocinarmos em termos do sabugo integral não fracionado, têm-se $0,2718 \times 71 \times 0,66 = 12,7\%$ de furfural (que é mais do que a meta de do teor de aldeído que se encontra normalmente no sabugo ou seja, cerca de 22%). Teremos então um produto com 27,18% de furfural aproveitando 66% do sabugo, material que tem a maior densidade aparente (0,49 g/ml) dentre as 4 subfrações em estudo. Esse fator é importante quando se considerar o tamanho da aparelhagem (digestores, autoclaves, silos, etc.), não só no que diz respeito principalmente ao investimento inicial de capital para aquisição do equipamento, como também à área necessária para a instalação da indústria.

Além do mais, trata-se de um material que não apresenta partículas finas, em particular poeiras, que no caso do sabugo, são extraordinariamente leves, ocasionando eventualmente problemas na filtração de líquidos, contaminação do ambiente de trabalho com material finamente dividido, etc..

Outrossim, o uso da subfração mais densa como matéria prima tem ainda

a vantagem da economia de reagentes (na forma de soluções) pois é sabido ' que os volumes de líquidos que se devem usar em tratamentos de materiais de sa natureza devem ser proporcionais aos volumes dos sólidos a serem trata - dos.

Pode-se prescindir de agitação mecânica nos tratamentos de refluxo da subfração mais pesada, pois a própria ebulição do líquido se encarrega de manter a mistura em constante agitação, o que não acontece com o material ' mais fino e mais leve, o qual encharcado pelo líquido tende a se depositar no fundo do recipiente, ocasionando complicações técnicas no processamento.

Em consequência das considerações que precedem, podemos estimar, em primeira aproximação, a economia de reagentes em 20%, devidos à maior riqueza ' do material, e outros 10 a 20% devido a se tratar de material mais denso, ' exigindo, portanto, volumes menores de solução para a sua digestão.

A economia total de reagentes nessa fase deve ser, portanto, estimada em 30 a 40%, em relação à industrialização do sabugo integral moído. Outros sim, devido a êsses mesmos fatores, a capacidade de produção de uma dada instalação, aumentará também em 30 - 40%. Por outro lado, pela eliminação dos finos e conseqüente facilitação da marcha do processo, é de se supor que se se rão ganhos no mínimo outros 10% na rapidez das operações, elevando o aumen - to de produção a 40 - 50% em relação ao sabugo integral moído.

Quanto às perdas de material e furfural nas fases preliminares surgidas no presente trabalho, observamos que:

a) as subfrações eliminadas antes da extração prévia poderão ser usadas como combustível na própria instalação, não se tratando, portanto, pròpriamente de perdas. É claro que a fábrica consumirá maiores quantidades de sabugo para produzir as mesmas quantidades de furfural, o que não constitui uma objeção ponderável, visto que, o sabugo constitui um resíduo, prática - mente sem valor de industrialização ou de comercialização, ainda sendo encontrado em quantidade muito além da procura. Haverá, portanto, apenas a questão do transporte a ser considerada, cujo custo, se ponderável, poderá ' ser evitado, procedendo-se à moagem e classificação por meio de unidades vo lantes nas proximidades dos centros de debulhamento. Incidentalmente, essa maneira de proceder redundará até em um barateamento do transporte, pois a subfração g_2d_2 (isolada ou eventualmente misturada com a subfração g_2d_1) con forme será discutido a seguir, conterà por unidade, tanto de massa como de volume, uma percentagem maior de furfural, perdendo-se, entretanto, a oportu - nidade de usar os resíduos de classificação como combustível;

b) a obtenção dos extratos de "pectinas" e "lignina", resultantes do tratamento prévio, poderá contribuir à economia do processo global pela pos sibilidade de obtenção de subprodutos valiosos.

Em conclusão, é muito provável que o procedimento aqui recomendado se

ja economicamente interessante, suas vantagens compensariam as operações preliminares necessárias e os gastos presumíveis a elas associados (moagem, classificação, digestões iniciais).

Passamos, em seguida, a fazer alguma consideração sôbre a outra subfração grossa, porém leve, isto é, g_2d_1 . Esta subfração perdeu no tratamento prévio, cêrca de $1/4$ do seu furfural, porém mais da metade dessa perda poderia ser em princípio recuperada. Note-se, porém, que o resíduo de "hem^u celulosos", justamente devido à essa perda, enriqueceu de $23,87 - 21,24 = 2,63$ unidades (%) enquanto que na outra subfração grossa o teor de furfural aumentou de $27,18 - 22,66 = 4,52$ unidades (%).

Considerando que, pelo fracionamento mecânico do sabugo (moagem, peneiração e ventilação) nas condições em que operamos, a subfração grossa leve, a qual representa 6% do total fracionado, tem $0,2387 \times 66 \times 0,06 = 0,095\%$ do furfural do sabugo integral. Isso quer dizer que essa subfração, mesmo enriquecida, nos parece ser de baixo valor econômico para fins de fabricação de furfural. A sua baixa densidade (densidade aparente de cêrca de $0,11$ g/ml) é outro fator desfavorável.

Assim mesmo, justamente por constituir uma percentagem baixa do material primitivo, e por ter apresentado um certo enriquecimento, essa subfração, de utilização isolada discutível, pode ser incorporada à subfração ... g_2d_2 .

Passamos agora a examinar as subfrações finas (g_1d_1 e g_1d_2). Examinando o Quadro 5, nota-se que o material fino sofreu perdas de furfural no tratamento prévio de aproximadamente o dôbro das perdas havidas no material grosso. É provável que êsse fato tenha sido favorecido pela finura do material, pois a subfração g_1d_1 continha partículas finas que nos obrigou a filtrar mais de uma vez os líquidos do tratamento prévio. A perda total de furfural (decomposto e totalmente recuperável) da subfração g_1d_1 foi particularmente alta (43,64%) no tratamento prévio. Aliás, o mesmo aconteceu com os extratos de "pectinas" e "lignina" que ultrapassou 40% para a mesma subfração.

A subfração g_1d_2 comportou-se desfavoravelmente quanto à parcela de furfural potencialmente recuperável, pois cêrca de 80% do furfural foram decomposto no tratamento prévio. Nesse aspecto o material em consideração teve comportamento parecido com o da subfração g_2d_2 , embora a perda total sofrida por essa subfração tenha sido menor.

Nota-se também, em vista da elevada perda total de furfural do material fino, que não houve praticamente enriquecimento de furfural da subfração g_1d_2 no tratamento prévio, pois de 22,06% passou a 22,76%, ao contrário do que houve com a subfração g_2d_2 (aumento de cêrca de 20%). Entretanto, como g_1d_2 representa 22% do sabugo fracionado mecanicamente, e como o resíduo

de "hemiceluloses" obtido com êsse material no tratamento prévio foi de ... 66,6%, êsse resíduo cont m $0,2276 \times 66,6 \times 0,22 = 3,5\%$ do furfural so sabugo não fracionado, valor êsse que   de cêrca de quatro vêzes maior do que o da subfra o g_2d_1 (0,95%). A subfra o g_1d_2 tem ainda outra vantagem sôbre a subfra o g_2d_1 , que   a sua densidade bem maior (densidade aparente igual a 0,35 g/ml) do que o da subfra o g_2d_1 (densidade aparente igual a 0,11 .. g/ml) de modo que a perda de furfural por decomposi o poderia pelo menos ser compensada pela economia de reagentes, aparelhagem menor, etc. caso se usasse parte da subfra o g_1d_2 misturada com a mais grossa e mais densa. A parte restante p deria ser usada como combustível na própria fábrica.  sse procedimento proporcionaria aproveitamento de maior quantidade de material' moído a ser industrializado.

Tendo em conta o que acima foi exposto, procuramos comparar quanto ao enriquecimento dos resíduos de "hemicelulos s" e perdas de furfural, misturas das subfra es g_2d_1 e g_2d_2 nas propor es fornecidas pelo fracionamento mecânico. Aliás já tivemos oportunidade de nos referir   possibilidade de não separar g_2d_1 de g_2d_2 no fracionamento pneumático. No quadro abaixo encontram-se os valores das percentagens de furfural de misturas de subfra es que foram calculadas conforme se vê nos diagramas 6 e 7. Poderíamos ter calculado diretamente dos resultados finais das percentagens de furfural das subfra es componentes das misturas, porém preferimos proceder daquela maneira para pôr em evidência os vários valores intermediários de furfural das misturas.

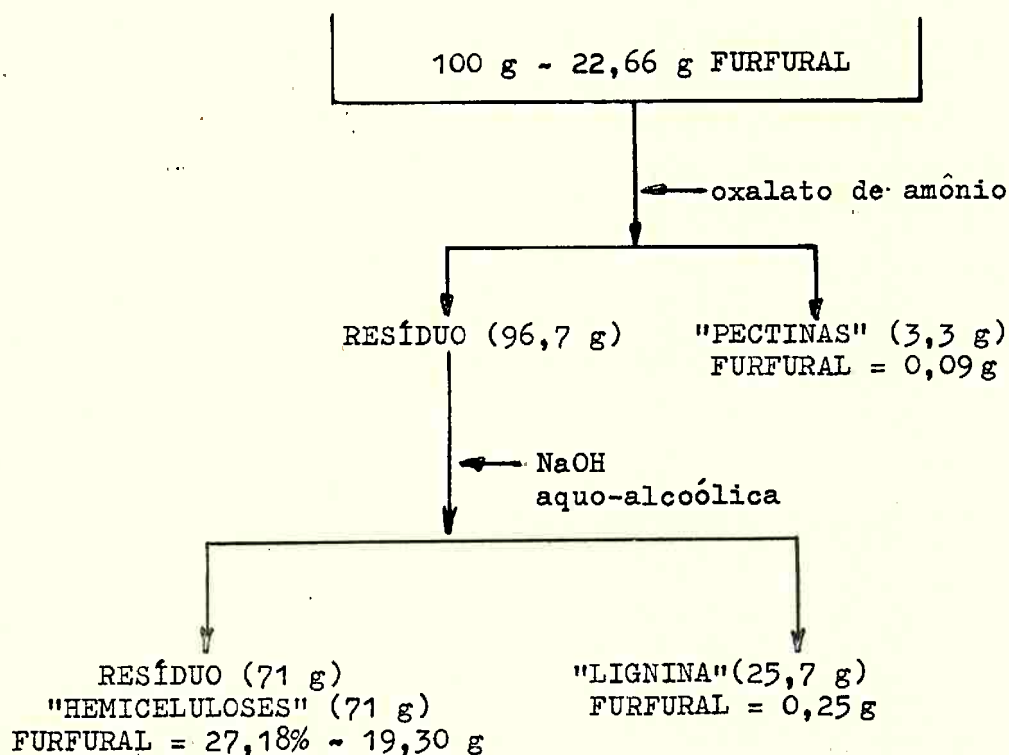
Quadro 6

Furfural %	$g_2d_2 + g_2d_1$	$g_2d_2 + g_1d_2$
Total	15,06	18,89
Decomposto	12,84	16,08
Potencialmente recuperável	2,22	2,81

Vê-se pelos Quadros 5 e 6 que a contribui o de g_1d_2 no sentido de aumentar a percentagem de furfural potencialmente recuperável da subfra o g_2d_2 foi maior do que a contribui o de g_2d_1 .

Como a subfra o g_2d_2 foi a que teve o resíduo de "hemiceluloses" com maior percentagem de furfural, pode-se pensar inclusive no aumento do valor percentual da mesma subfra o no material moído usando uma peneira de malha mais fina do que a que foi usada nêste trabalho (14 mesh). Apenas a título' de fazer essa verifica o, peneiramos de novo a subfra o g_1d_2 nas peneiras 16 e 20 mesh, tendo-se chegado aos seguintes valores da percentagem do mate

rial retido: peneira 16 mesh - 50%; peneira 20 mesh - 76%. Chega-se assim a aumentar o valor da percentagem de $g_2 d_2$ no sabugo fracionado mecanicamente' de 66 a 72 e 77% aproximadamente.

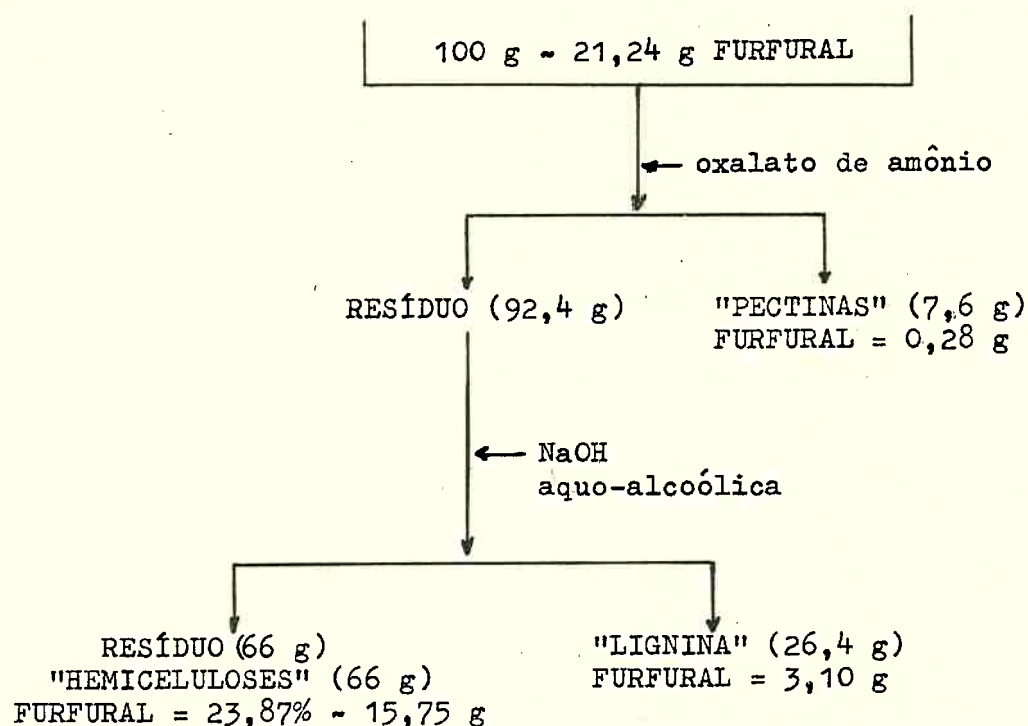
D I A G R A M A IISUBFRAÇÃO $S_2^d_2$ 

Perda = $22,66 - 19,30 = 3,36$ g furfural.

Perda de furfural no tratamento prévio = $\frac{3,36}{22,66} \times 100 = 14,82\%$ do total de furfural inicial.

Furfural decomposto = $3,36 - (0,09 + 0,25) = 3,02$ g.

Perda de furfural decomposto = $\frac{3,02}{22,66} \times 100 = 13,32\%$ do total de furfural inicial.

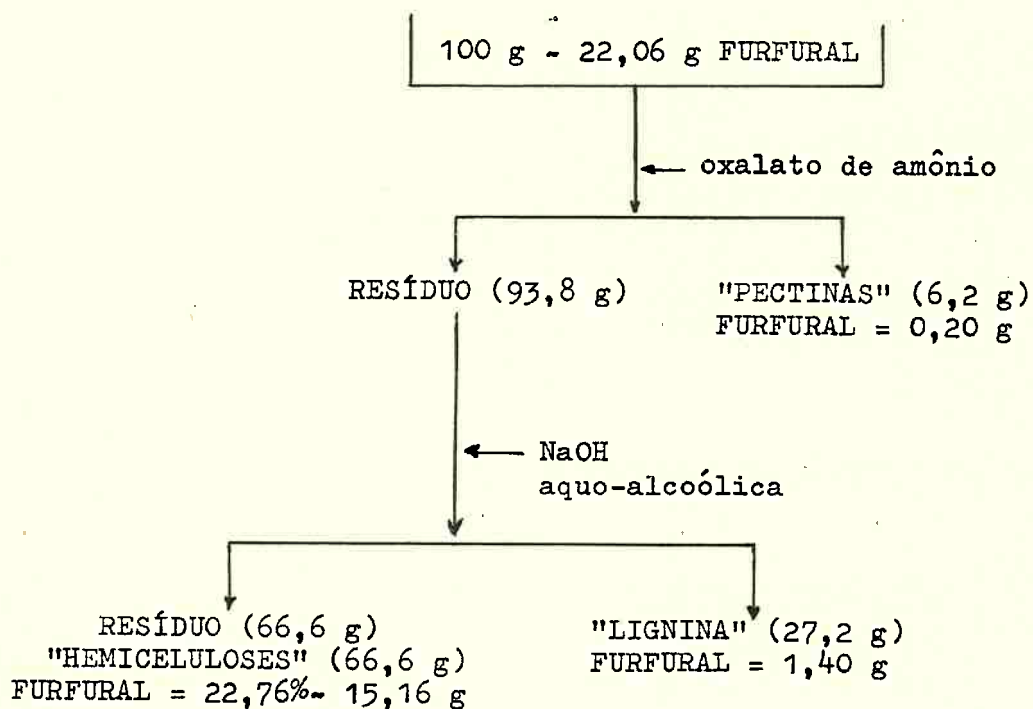
DIAGRAMA IIISUBFRAÇÃO $\xi_2^d_1$ 

Perda = 21,24 - 15,75 = 5,49 g de Furfural.

Perda de furfural no tratamento prévio = $\frac{5,49}{21,24} \times 100 = 25,38\%$ do total de furfural inicial.

Furfural decomposto = 5,49 - (0,28 + 3,10) = 2,11 g.

Perda de furfural por decomposição = $\frac{2,11}{21,24} \times 100 = 9,93\%$ do total de furfural inicial.

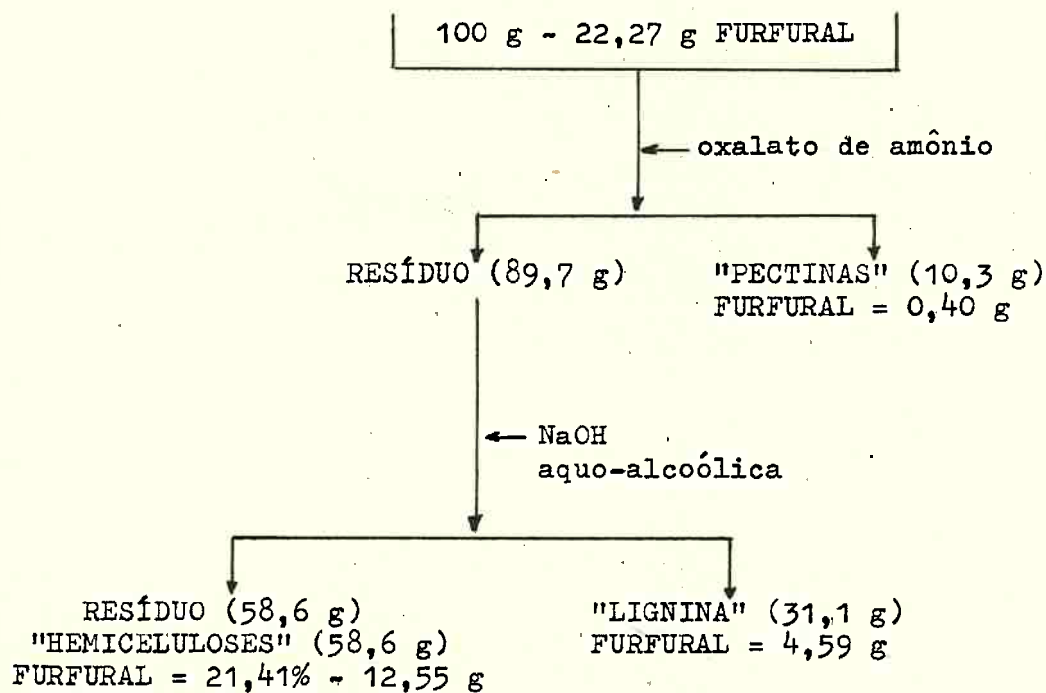
D I A G R A M A IVSUBFRAÇÃO g₁d₂

Perda = 22,06 - 15,16 = 6,90 g Furfural

Perda de furfural no tratamento prévio = $\frac{6,90}{22,06} \times 100 = 30,99\%$ do total de furfural inicial.

Furfural decomposto = 6,90 - (0,20 + 1,40) = 5,30 g

Perda de furfural decomposto = $\frac{5,30}{22,06} \times 100 = 24,02\%$ do total de furfural inicial.

D I A G R A M A VSUBFRAÇÃO $\xi_1^{d_1}$ 

$$\text{Perda} = 22,27 - 12,55 = 9,72 \text{ g Furfural}$$

$$\text{Perda de furfural no tratamento prévio} = \frac{9,72}{22,27} \times 100 = 43,64\% \text{ do total de furfural inicial.}$$

$$\text{Furfural decomposto} = 9,72 - (0,40 + 4,59) = 4,73 \text{ g}$$

$$\text{Perda de furfural decomposto} = \frac{4,73}{22,27} \times 100 = 21,23\% \text{ do total de furfural inicial.}$$

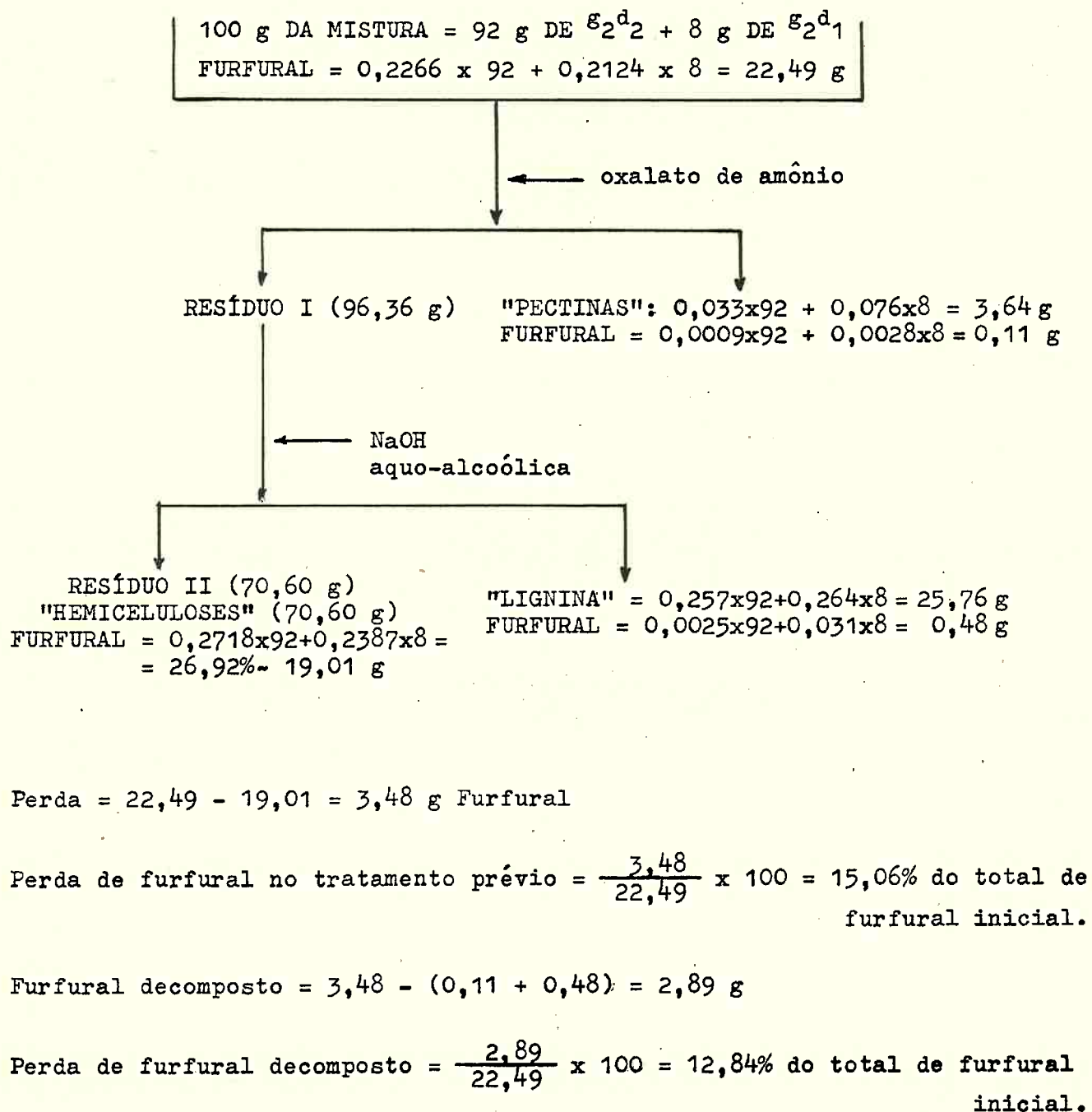
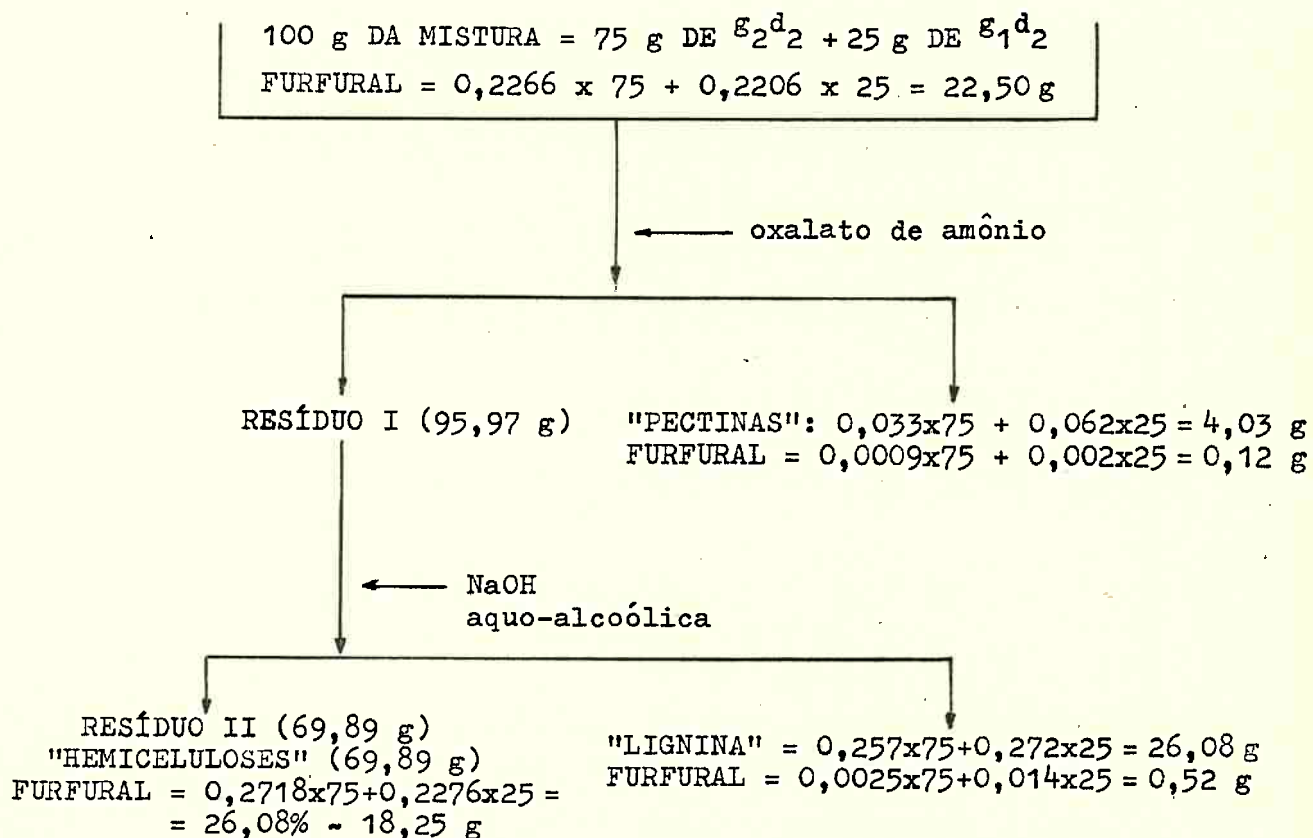
DIAGRAMA VIMISTURA DAS SUBFRAÇÕES $\mathcal{E}_2^d_2$ E $\mathcal{E}_2^d_1$ 

DIAGRAMA VIIMISTURA DAS SUBFRAÇÕES $\varepsilon_2^d_2 + \varepsilon_1^d_2$ 

$$\text{Perda} = 22,50 - 18,25 = 4,25 \text{ g Furfural}$$

$$\text{Perda de furfural no tratamento pr\u00e9vio} = \frac{4,25}{22,50} \times 100 = 18,89\% \text{ do total de furfural inicial.}$$

$$\text{Furfural decomposto} = 4,25 - (0,12 + 0,52) = 3,61 \text{ g}$$

$$\text{Perda de furfural decomposto} = \frac{3,61}{22,50} \times 100 = 16,08\% \text{ do total de furfural inicial.}$$

C O N C L U S Õ E S

- 1.- Há interêsse no aproveitamento do sabugo para fins de produção do furfural, obtendo-se celulose química como subproduto e eventualmente pectinas e lignina.
- 2.- Para tanto recomenda-se moer inicialmente material, classificá-lo em peneira da ordem de 14 mesh ("Tyler standard sieve series" e aproveitar apenas o material grosso (representando cêrca de 70% do total).
- 3.- Desejando-se a máxima produção de furfural da instalação, êsse material grosso (g_2) pode ser submetido a uma classificação pneumática, desprezando-se a parcela "leve" (cêrca de 6% sôbre o total inicial). Por outro lado, se o objetivo fôr rendimento máximo em extrato, é preferível desistir dessa subdivisão do material grosso, com o que se economiza uma operação.
- 4.- Por outro lado, se o objetivo fôr o maior aproveitamento do material, em condições econômicas para fins de produção de furfural, é necessário proceder-se à classificação pneumática das duas frações e utilizar as subfrações g_2d_2 e g_1d_2 misturadas como matéria prima (perto de 90% sôbre o material inicial).
- 5.- Adotando-se uma das marchas de industrialização proposta nesse trabalho, pode-se esperar aumento da capacidade de uma instalação do tipo corrente, em até 50%, com correspondente economia de reagentes, é verdade que que às custas de algumas operações adicionais e de um certo gasto de novos reagentes. A obtenção de subprodutos comercializáveis e as economias apontadas são estimadas como amplamente suficientes para cobrir as despesas adicionais citadas, garantindo presumivelmente uma boa margem de lucro ao fabricante.
- 6.- O trabalho efetuado apontou que as condições já vantajosas, acima mencionadas, são passíveis de novas melhorias, devendo-se pesquisar em particular a combinação θt ideal, a concentração ótima de reagentes tanto nos tratamentos prévios como na autoclavagem ligados à classificação prévia mais apropriada do material moído.

R E S U M O

1. Tendo em vista verificar a viabilidade da fabricação do furfural, obtendo-se como subproduto celulose química (para rayon, derivados celulósicos, etc.), e eventualmente pectinas e lignina, fizemos proceder o tratamento clássico por digestões alcalinas, em autoclave, de quatro subfrações de sabugo, obtidas por moagem, peneiração e ventilação.

As digestões obedeceram ao delineamento estatístico: fatorial em canteiros subdivididos com quatro repetições. O material utilizado nas digestões foi pré-tratado a fim de eliminar pectinas e lignina. A matéria-prima constituíu de sabugos misturados da zona de Santa Gertrudes (Estado de São Paulo) safra de 1967.

2. O fracionamento mecânico do sabugo (moagem em moinho Wiley nº 1, classificação em peneira nº 14 da "Tyler standard sieve series" e separação pneumática) forneceu quatro subfrações distintas quanto à granulometria e densidade (subfrações g_2d_2 , g_2d_1 , g_1d_2 e g_1d_1). Verificamos que:

a) cerca de 70% (em peso) do sabugo moído foi retirado na peneira nº 14;

b) aproximadamente 88% (em peso) do total ventilado não foram arrastados pela corrente de ar, em um aparelho idealizado pelo autor, havendo predominância da subfração mais grossa.

c) a densidade aparente ("bulk density") do material moído mostrou depender da granulometria sendo maior para o material mais grosso (g_2d_2).

3. A análise química das subfrações obtidas no fracionamento mecânico revelou que o material mais grosso e mais denso (g_2d_2) é o mais rico em precursores de furfural, confirmando resultados obtidos em trabalhos anteriores.

4. O tratamento prévio (extração de pectinas e lignina) das subfrações, por métodos convencionais (aplicados por Norris, Preece e outros), mostrou que o material leve forneceu maiores percentagens de extratos do que o material mais denso (confirmando resultados de trabalhos anteriores):

Subfração	Extrato %
g_2d_2	29,0
g_2d_1	34,0
g_1d_2	33,0
g_1d_1	41,4

(base: material seco)

Ressaltamos que nessas percentagens a contribuição dos extratos de "lignina" suplantou de longe a contribuição dos extratos de "pectinas", chegando a ser, como no caso da subfração g_2d_2 , cerca de três vezes maior. Presumivelmente, as altas percentagens de extrato são devidas à presença de material facilmente hidrolisado contido no mesmo.

5. No tratamento prévio, parte de precursores de furfural acompanhou os extratos e parte se decompôs. A subfração g_2d_2 foi a que sofreu o menor de créscimo de furfural potencial nesse tratamento, tendo sido enriquecida de cerca de 20% nesse composto. A subfração g_1d_1 sofreu a maior perda em furfural (mais de 40%) sendo que aproximadamente a metade ficou no extrato, na forma potencialmente recuperável.
6. A extração de hemiceluloses dos resíduos do tratamento prévio foi feita em autoclave, com solução a 4% de hidróxido de sódio. As condições de trabalho corresponderam às combinações θt em dois níveis: tempo - 1/2 e ... 1 1/2 hora; temperatura - 109,8°C e 132,3°C. Fizemos 16 autoclavagens, cada uma com uma amostra das quatro subfrações.

Dosando o furfural em alguns dos extratos de hemiceluloses obtidos em θ_1t_1 e em θ_2t_2 (condições extremas) verificamos que os maiores rendimentos em furfural (calculados sobre o material livre de "pectinas" e "lignina") resultaram do tratamento em θ_2t_2 , destacando-se 84% e 80%, respectivamente para g_2d_2 e g_1d_2 .

Outrossim, os resíduos desse tratamento (θ_2t_2) foram os melhores quanto ao aproveitamento como celulose, em particular o da subfração g_2d_2 (96% de celulose alfa).

7. Considerações de caráter econômico mostraram ser esse processo viável de industrialização em condições vantajosas.

S U M M A R Y

1. In order to investigate the possibility of obtaining simultaneously furfural and chemical cellulose, besides eventually lignin and pectins, the author subjected ground corncobs to an alkaline extraction prior to the usual acidifying. The raw material (1967 crop from Santa Gertrudes, São Paulo) was previously ground, pneumatically classified and freed from pectins and lignin. The experiments were conducted as a split-plot factorial design with four replications.

2. The classification of the ground material furnished four fractions: $g_2^d d_2$, $g_2^d d_1$, $g_1^d d_2$ and $g_1^d d_1$.

About 70% of the inicial material was retained on Tyler standard sieve series nr. 14; this material showed the highest bulk density.

3. The richest fraction as to its potencial furfural yield was $g_2^d d_2$.

4. The extraction of pectins and lignin furnished the following results:

Fraction	Extract %
$g_2^d d_2$	29.0
$g_2^d d_1$	34.0
$g_1^d d_2$	33.0
$g_1^d d_1$	41.4

The percentage of pectins extracted was much smaller than the percentage of lignin (three times smaller for the fraction $g_2^d d_2$).

5. During the extraction of pectins and lignin a relatively small part of the furfural precursors is destroyed and another enter into solution. Notwithstanding some of the residues accused a higher percentage of furfural precursors than the others after these extractions; mainly so the fraction $g_2^d d_2$ which was enriched in 20% of its original value.

6. The alkaline extraction of hemicellulose was conducted in an autoclave with a 4% sodium hydroxide aqueous solution. The operating conditions were 1/2 and 1 1/2 hours at 109,8 and 132.3°C. The combination 1 1/2 hours and 132.3°C ($\theta_2 t_2$) resulted in the best yield of furfural, 84 and 80% for the fractions $g_2^d d_2$ and $g_1^d d_2$ respectively. The residual cellulose from these two fractions were the richest in alpha cellulose (96%).

7. Economical considerations show that the alkaline extraction studied in this work can be recommended for the industrialization of corncobs with excellent commercial prospects.

B I B L I O G R A F I A

1. Buschinelli, J. : Contribuição para o Conhecimento da Tecnologia do Furfural - Tese de Concurso à Livre-docência da cadeira nº 28 - Química Tecnológica Inorgânica; Química Tecnológica Orgânica, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (1948).
2. Chemical Abstracts, 53, 3687e (1959)
3. Chemical Abstracts, P - 3701 - b (1962)
4. Chemical Abstracts, 65, 10792 h (1966)
5. Chemical Abstracts, 65, P - 2473 d (1966)
6. Chemical Abstracts, 65, 2466 b (1966)
7. Chemical Abstracts, 64, 12939 g (1966)
8. Chemical Abstracts, 65, 15659 f (1966)
9. Chemical Abstracts, 68, 41288 x (1968)
10. Chemical Abstracts, 67, 101186 (1967)
11. Chemical Abstracts, 68, 51126 (1968)
12. Chemical Abstracts, 68, 41122 (1968)
13. Baud, P.: *Traité de Chimie Industrielle*, Tomo III, 4ª Edição, Masson & Cie., Paris, pág. 121 (1951)
14. Phillips, M.: *J.Am.Chem.Soc.*, 53, 768 (1931)
15. Phillips, M. e Goss, M.J.: *J.Am.Chem.Soc.*, 55, 3466 (1933)
16. Libby, Earl C., Editor: *Paper and Paper Science and Technology*, volume 1, Mc-Graw Hill Book Co., New York, pág. 64 (1962)
17. Whistler, R.L. e Smart, C.L.: *Polysaccharide Chemistry*, pág. 134-151, New York (1963). Citação de N.I.Nikitin: *The Chemistry of Cellulose and Wood*; tradução de J.Schmorak, Israel Program for Scientific Translations Jeruzalem, (1966)
18. Nikitin, I.N.: *The Chemistry of Cellulose and Wood*; tradução de J.Schmorak, Israel Program for Scientific Translations, pág. 548 (1966)
19. Norris, W.F. e Preece, A.I.: *Biochemical Journal*, 24, 60 (1930), *ibid*, 25, 1304 (1931); Preece, A.I.: *ibid*, 24, 973 (1930).
20. Walker, F.: *Paper Trade Journal*, 6 (3): 12, 14, 16 (1955).
21. Doreé, Ch.: *Les Methodes de la Chimie de la Cellulose*; trad. da 2ª Ed. de Helene Chene e Marcel Chene, Dunod, Paris, pág. 433 (1949)
22. Casey, P.: *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*, 2ª Ed. vol. 1, Interscience Publishes, Inc., New York, pág. 52 (1960).
23. Fuchs, M.W.: *Paper Trade Journal* 102, nº 13, pág. 181-184, março 26, 1936 citação de Casey, pg. 62.
24. Wise, E. e Jahn, C.E.: *Wood Chemistry*, vol. 1, Reinhold Publishing Corp. New York, pág. 413 (1952).
25. Hess, L.C.: *Tappi*, 35, nº 7, 312-317 (julho, 1952); citação de Casey, pág. 55.

26. Goring, I.A.D.: Pulp Paper Mag. Can. 58, nº 5, 165-171 (abril 1957), citação ref. 7, pág. 55.
27. Brauns, E.E.: The Chemistry of Lignin, New York, 1953, citação de Nikitin, pág. 418.
28. Phillips, M.: J.Am.Chem.Soc., 53, 768 (1931).
29. Hichcock, L.B. e Duffey, H.R.: Chem.Eng.Progress, 44, 669 (1948).
30. Association of Official Agricultural Chemestys, Methods of Analysis, 6ª Edição, pág. 412 (1945).
31. Manley, R.E. e McCarthy, B.Y.: Application of Furfural to the Refining of Lubricating Stocks, The Science of Petroleum Oxford University Press, vol. III, pág. 1918 (1938).
32. Raymond N.: Bulletin de la Societé Chimique de France, Mars-Avril (1947) pág. 158.
33. Peters, N.F.: Ind.Eng.Chem., 40, 200 (1948).
34. Sax, I.N.: Handbook of Dangerous Materials, Reinhold Publishing Corporation, pág. 181 (1951).
35. Kirk, E. e Othmer, F.D.: Editores, Encyclopedia of Chemical Technology, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, vol. 6, 1001 (1951).
36. Kemp, C.L. Jr., Hamilton, B.G. e Gross, H.H.: Ind.Eng.Chem., 40, 220 (1948).
37. Shreve, N.R.: Chemical Process Industries, 3ª Edição, Mac Graw Hill Book Company, New York, pág. 761 (1967).
38. Hoppel, C., Esturan, F.P. e Schutte.: Trans.Am.Chem.Eng., 42, 189(1946).
39. Stephenson, M.R.: Introduction to the Chemical Process Industries, Reinhold Publishing Corp., New York, pág. 220 (1966).
40. Buell e Boatright: Ind.Eng.Chem., 39, 695 (1947).
41. Gloyer, W.S. e Giorgian, C.C.: Modern Chemical Processes, Reinhold Publishing Corp., New York, pág. 156 (1950).
42. Gloyer, W.S.: Ind.Eng.Chem., 40, 228-236 (1948).
43. Freeman, S.E.: Pittsburgh Plate Glass Co., U.S. Patents 2 278 309(1942) 2 313 636 (1943).
44. Peters, N.F. Jr.: Ind.Eng.Chem., 28, 755 (1931).
45. Raymond, P.M., Bulletin de la Societé Chimique de France, Mars-Avril - (1947), pág. 158.
46. Cole, F.M. e Brown, L.H.: Ind.Eng.Chem., 51, 58 (1959).
47. Norton, J.A.: Ind.Eng.Chem., 40, 236 (1948).
48. Plastics Catalog, New York, Plastics, Catalog Corporation (1945).
49. Cass, I.O., Chem.Inds., 60, 612 (1949).
50. Cass, W.O., Ind.Eng.Chem., 40, 217 (1948).
51. Norton, J.A., Ind.Eng.Chem., 40, 236 (1948).
52. Billmeyer, W.F. Jr.: Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, New York, pág. 469 (1962).
53. Grignard, V.D.G e Locquin, R.: Traité de Chimie Organique, Tomo XVI, - Masson, Paris, pág. 736 (1949).

54. Owen L.D.: The design and Analysis of Industrial Experiments, Publicado por Oliver and Boyd, London, (1954).
55. Hawley, F. e Wise, E.L.: The Chemistry of Wood, The Chemical Catalog Co. Inc., pág. 33 (1926).
56. Welcher, J.F., Editor: Standards Methods of Chemical Analysis, D. Van ' Nostrand Co. Inc., 3ª Edição, parte B, pág. 1751 (1963).
57. Brown, A.C. e Zerban, W.F.: Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis, John Wiley & Sons Inc., New York, pág. 908 (1948).
58. Mahood, S.A. e Cable: Ind.Eng.Chem., 14, 933 (1922).
59. Ritter, G.J. e Barbour, J.H.; Ind. Eng.Chem., Anal.Ed. 7, 238 (1932).
60. Catálogo Will Scientific, Inc., Rochester, New York.
61. Fonseca, P.G. e Buschinelli, J., Boletim do Departamento de Química da EPUSP, nº 1, pág. 7 (1955).
62. Fonseca, P.G. e Buschinelli, J., Rev.Bras.de Química, vol. XXV, nº 149, pág. 261 (1948).
63. Fonseca, P.G. e Buschinelli, J., Boletim do Departamento de Química da EPUSP, nº 13 (1959).
64. Buschinelli J. e Pullin Dal Sasso, A.: Rev.Bras.de Química, vol. LX, nº 357, pág. 205 (1965).
65. Buschinelli J. e Pullin Dal Sasso, A.: Rev.Ciência e Cultura, vol. 18 , nº 1, pág. 31 (1966).
66. O'Dwyer, M.H.: Biochem. J., 17, 501 (1923); Ibid 20, 656 (1926); Ibid 22, 381 (1928); Ibid 28, 2116 (1934); Ibid 33, 713 (1939); Ibid 34, 149 (1940).