

**Degradação de carboidratos em cavacos de eucalipto: I - Cinética da hidrólise aquosa**

MFN -1001

N CHAMADA:

TITULO: Degradação de carboidratos em cavacos de eucalipto:  
I - Cinética da hidrólise aquosa

AUTOR(ES): LIMA, A.F.GAMA, D.T.B.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 9

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 15-19.11.1976

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1976, ABTCP

PAG/VOLUME: p.239-243,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 9, 1976, São Paulo, p.239-243

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



## DEGRADAÇÃO DE CARBOHIDRATOS EM CAVACOS DE EUCALIPTO: I — CINÉTICA DA HIDRÓLISE AQUOSA

ALBERTO FERREIRA LIMA  
 DANIEL TAVARES B. GAMA  
 Centro Técnico em Celulose e  
 Papel — I. P. T.

### RESUMO

A hidrólise a altas temperaturas é um estágio de fundamental importância na produção de polpas com alto teor de alfa celulose próprias para a produção de inúmeros derivados celulósicos. A hidrólise é utilizada como processo seletivo de remoção de hemiceluloses, uma vez que madeiras de folhosas apresentam elevado teor destes componentes não removíveis facilmente através de um cozimento alcalino. Foi realizada uma série de hidrólises com água e cavacos de Eucalipto Saligna variando-se as condições de tempo e temperatura. A determinação dos teores dos vários constituintes da madeira antes e após a hidrólise permitem a determinação das

constantes cinéticas destes componentes e observa-se que os pontos experimentais se enquadram satisfatoriamente no modelo cinético de primeira ordem proposto. Os resultados evidenciam que um critério razoável de controle de tempo e temperatura de hidrólise pode ser baseado na variação da concentração de pentosanas.

### 1. INTRODUÇÃO

A produção de polpas solúveis (polpas com um alto teor de alfa celulose) a partir de madeiras requer a remoção da lignina e hemiceluloses com uma mínima perda e degradação da fração celulósica. Um dos processos utilizados para tal é o cozimento kraft com pré-hidrólise que se compõe basicamente de dois estágios: uma pré-hidrólise e em seguida o cozimento kraft convencional.

O objetivo deste trabalho é

estudar os efeitos do primeiro estágio, pré-hidrólise, sobre certos componentes da madeira visando obter indicações que permitam escolher melhores condições para se proceder o cozimento kraft propriamente dito.

### 2. ASPECTOS TEÓRICOS

#### 2.1. Características da madeira

Madeiras de folhosas apresentam-se bastante ricas em hemiceluloses que não são removíveis facilmente através de uma digestão alcalina. Conhecendo-se, entretanto, que algumas frações das hemiceluloses são atacadas com facilidade por meios ácidos (1,3).

#### 2.2. Ação da água

A temperatura ambiente a água solubiliza apenas aqueles constituintes denominados comumente como extrativos da

\* Ex-integrante do Centro Técnico em Celulose e Papel — IPT.

madeira. A velocidade de solubilização depende grandemente do processo de difusão que controla a transferência do material solúvel da madeira para o solvente.

A quantidade de material solubilizado pela água aumenta de um modo significativo com a elevação de temperatura, este fato deve-se à variação do coeficiente de solubilidade com a temperatura pois a quantidade da solvente utilizada é suficiente para assegurar que a saturação não seja atingida.

A ação da água à temperatura de 150°C a 170°C provoca a formação de produtos de hidrólise e degradação de constituintes tais como: açúcares, ácidos urônicos, furfural, ácidos orgânicos não voláteis provenientes dos carboidratos e componentes aromáticos como: coniferaldeído, vanilina, ácido vanilínico, outros aldeídos e cetonas (1,2).

A celulose é mais resistente do que os outros componentes da madeira, mas não é totalmente imune ao ataque. Em separado, é hidrolisada e parcialmente dissolvida pela água na faixa de temperaturas de 100°C a 225°C, com a velocidade dependente do pH (1). A lignina torna-se suscetível à ação de álcalis devido à depolimerização acompanhada ou não de condensação com outros componentes da madeira, denominados genericamente de extrativos (1).

### 2.3. Subprodutos

Um outro fator importante a ser levado em consideração nos processos de hidrólise é a possível utilização do material extraído principalmente na produção de ração animal (3,4).

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Matéria-prima

A madeira utilizada neste estudo foi o Eucalipto Saligna proveniente do Horto Florestal de São Paulo com idade média de sete anos.

### 3.2. Obtenção de cavacos

Os troncos descascados foram cortados com serra de fita em fatias (transversais) com espessura de 3 cm e em seguida picados manualmente por meio de facão. Foram selecionados cavacos com as dimensões médias:

comprimento	— 3,0 cm
largura	— 3,0 cm
espessura	— 0,3 cm

Os cavacos obtidos foram homogeneizados e retirada uma amostra, considerada suficiente para o propósito do estudo, com base na regra de quarteamentos sucessivos. A estocagem foi feita em monte de cavacos com acesso de ar num galpão fechado.

### 3.3. Análise química da madeira

As análises químicas foram realizadas em sub-amostras de aproximadamente 250 gramas de cavacos. A serragem foi produzida passando a madeira em um moinho Valley (5). Após a moagem foi seca ao ar até equilíbrio e armazenada em vidro, sendo o teor de umidade determinado utilizando-se estufa aquecida a 105°C ± 3°C.

As análises químicas foram feitas em triplicata e as médias dos resultados expressas como percentagem do peso da madeira absolutamente seca (5,6).

As análises químicas realizadas constam da tabela 1.

Tabela I — Análises químicas (5,6)

Análise	
Celulose Cross & Bevan	ABCP M9/71
Holocelulose	TAPPI T9m-54
Pentosanas	TAPPI T19m-50
Lignina Klason	ABCP M10/71
Cinzas	TAPPI T15m-58
Solubilidade em:	
— água fria	TAPPI T1m-59
— água quente	TAPPI T1m-59
— NaOH 1%	ABCP M5/68
— etanol-benzeno	ABCP M6/68

Obs: Os valores encontrados para Celulose Cross & Bevan e Lignina Klason constarão das tabelas apresentadas a seguir

com o nome simplificado de Celulose e Lignina respectivamente.

### 3.4. Hidrólises

Foi utilizado para as hidrólises um digestor rotatório de aço inoxidável, aquecido eletricamente com capacidade para vinte litros e munido de quatro cilindros separados o que permitiu hidrolisar quatro amostras de 250 gramas simultaneamente. A autoclave possui indicadores de pressão e temperatura. A relação de cavacos para água foi de 1:5 e o pH do licor final foi medido com indicador. O material hidrolisado foi lavado com água e seco ao ar. Determinou-se a umidade (consistência) do material que foi encaminhado para a moagem a fim de se obter a serragem para análise.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente procedeu-se a análise química do Eucalipto Saligna e os valores médios das três repetições encontram-se na tabela II.

Após a caracterização da matéria-prima iniciou-se a série de hidrólises com água a 140°C, 160°C e 180°C variando-se o tempo de permanência à temperatura máxima. Os cavacos hidrolisados foram analisados posteriormente e os valores obtidos foram referidos à madeira original.

Os resultados de primeira série de hidrólise constam da tabela III.

Tabela II Análise química da madeira a ser hidrolisada

Análise	Resultado (%)
Holocelulose	72,3
Celulose	51,9
Pentosanas	17,9
Lignina	25,6
Cinzas	0,48
Solubilidade em:	
— água fria	0,9
— água quente	1,6
— NaOH 1%	14,3
— etanol-benzeno	1,1

Tabela III — Hidrólise de Eucalipto Saligna (14°C)

	Condições de hidrólise			
	140	140	140	140
Temperatura (°C)	140	140	140	140
Tempo à temperatura máxima (min)	0	60	120	180
Rendimento em cavacos (%)	97,4	93,8	92,6	88,7
pH do licor final	5,5	5,5	5,3	5,0
Análise química dos cavacos (%)				
Holocelulose	68,3	64,0	60,3	54,9
Celulose	51,6	50,0	51,0	49,0
Pentosanas	16,9	15,5	15,0	14,1
Lignina	25,2	23,8	22,5	22,6
Cinzas	0,36	0,38	0,33	0,29
Solubilidade em:				
— etanol-benzeno	1,4	1,8	3,1	3,6

Para a série de hidrólises a 160°C os valores apresentam-se na tabela IV.

Tabela IV — Hidrólise de Eucalipto Saligna (160°C)

	Condições de Hidrólise			
	160	160	160	160
Temperatura (°C)	160	160	160	160
Tempo à temperatura máxima (min)	0	60	120	180
Rendimentos em cavacos (%)	96,3	85,9	81,3	80,0
pH do licor final	4,0	3,5	3,0	3,0
Análise química dos cavacos (%)				
Holocelulose	59,7	49,4	48,0	48,2
Celulose	51,6	47,8	46,5	47,0
Pentosanas	16,5	10,5	7,8	6,8
Lignina	23,6	23,3	20,5	21,1
Cinzas	0,36	0,22	0,22	0,22
Solubilidade em:				
— etanol-benzeno	3,9	7,6	10,7	11,7

A última série de hidrólises foi feita a 180°C e os resultados constam da tabela V.

Condições de reação mais severas como consequência do aumento de temperatura e tempo de hidrólise resultam num aumento de rendimento da fração extraída (Figura 1).

Uma consideração importante é o aumento da acidez causado pela hidrólise dos grupos acetilas, o que produz no extrato um pH da ordem 3,0 — 5,0 (Tabelas IV e V).

Os dados experimentais parecem indicar que não houve grande sequestro da lignina, o que evidencia o efeito seletivo

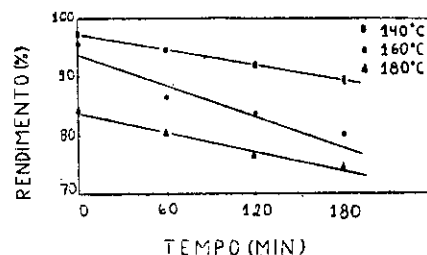


Fig. 1 - Rendimento da madeira hidrolisada em função do tempo de hidrólise

da hidrólise ácida sobre os outros componentes da madeira (Figuras 1 e 2). O fato das curvas da Figura 2 serem paralelas representam mais um fator acentuador do que decisivo da temperatura sobre o sequestro da lignina.

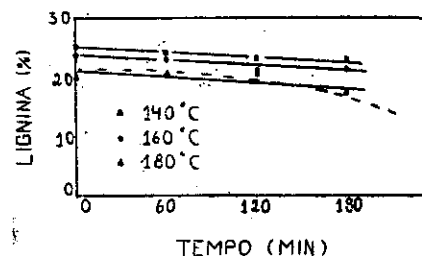


Fig. 2 - Teor de Lignina Klason encontrada na madeira hidrolisada em função do tempo de hidrólise.

A queda brusca de concentração apresentada na curva tracejada da Figura 2, obtida por regressão, seria devido a um último estágio de uma reação de depolimerização, onde nesta etapa se iniciaria a transferência das frações depolimerizadas da madeira para o licor. Isto talvez poderia ser confirmado controlando-se cromatograficamente o extrato de hidrólise.

A condensação da lignina com outros componentes da

Tabela V — Hidrólise de Eucalipto Saligna (180°C)

Condições de Hidrólise				
Temperatura (°C)	180	180	180	180
Tempo à temperatura máxima (min)	0	60	120	180
Rendimentos em	84,4	79,5	75,8	74,6
oH do licor final	3,1	3,0	3,0	2,8
Análise química dos cavacos (%)				
Holocelulose	46,9	45,8	45,4	44,7
Celulose	45,0	43,7	43,7	43,1
Pentosanas	9,5	5,9	2,7	1,5
Lignina	20,3	20,3	20,2	17,0
Cinzas	0,29	0,29	0,35	0,35
Solubilidade em:				
— etanol-benzeno	12,4	13,4	12,4	11,6

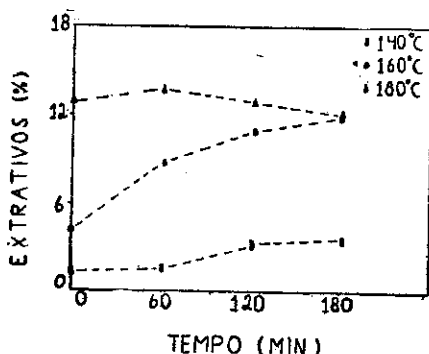


Fig. 3 — Teor de extrativos em etanol-benzeno na madeira hidrolisada em função do tempo de hidrólise.

madeira é evidenciada pelo aumento considerável de solúveis em álcool benzeno (Figura 3).

Dos resultados obtidos na Figura 4 observa-se que a 140°C a concentração de celulose no resíduo apresenta seu valor quase inalterado, praticamente

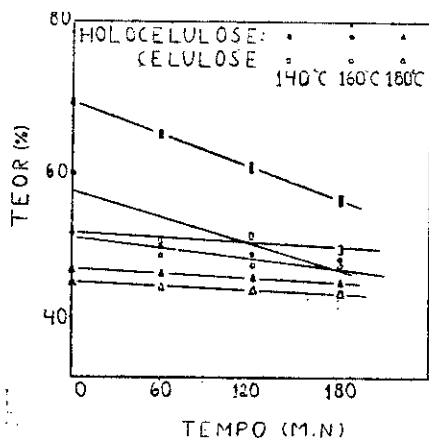
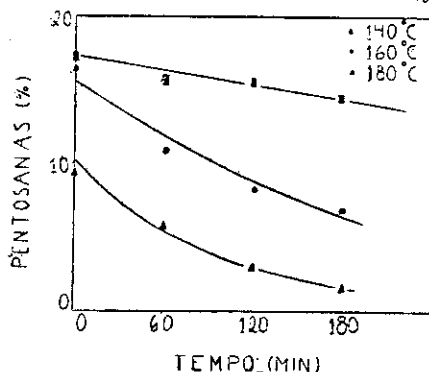


Fig. 4 — Variação dos teores de Holocelulose e Celulose na madeira hidrolisada em função do tempo de hidrólise.

o encontrado na madeira não hidrolisada, a 160°C nota-se uma degradação da celulose

mostrando que a esta temperatura a reação de hidrólise é mais rápida (tabela VI). A 180°C o rendimento em celulose praticamente não se altera em função do tempo de hidrólise, permanecendo em torno de 44% evidenciando que a ação degradante da hidrólise se dá preferencialmente sobre as frações hemicelulósicas da celulose Cross & Bevan.



De acordo com consultas à literatura, o modelo cinético mais provável com relação à hidrólise dos componentes da madeira é o de primeira ordem.

Este modelo pode ser expresso pela equação

$$x_i = x_{oi} e^{-k_T t} \quad \text{Eq. 4.1}$$

válida para reação isotérmica, onde:

$x_i$  = concentração do componente  $i$  encontrado no resíduo de hidrólise após o tempo  $t$ .

$x_{oi}$  = concentração do componente  $i$  encontrado no resíduo de hidrólise para o tempo "zero".  
 $t$  = tempo de manutenção à temperatura máxima  $T$ .  
 $k_T$  = constante de velocidade de hidrólise do componente  $i$  à temperatura  $T$ .

Para cálculo da energia de ativação consideramos válida a equação de Arrhenius:

$$k_T = A e^{-E/RT} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde:

$T$  = temperatura absoluta  
 $A$  = constante empírica  
 $E$  = energia de ativação  
 $R$  = constante universal dos gases perfeitos

Fig. 5 — Teor de pentosanas na madeira hidrolisada em função do tempo de hidrólise.

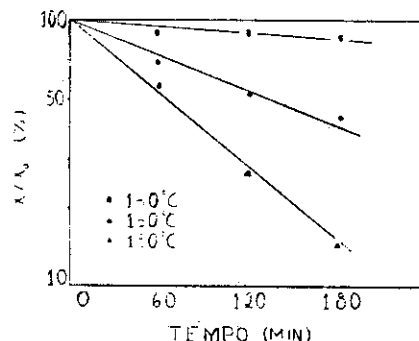


Fig. 6 — Teor residual de pentosanas ( $x_i$ ) relativo ao valor inicial ( $x_{oi}$  tempo zero) em função do tempo de hidrólise.

Com os valores constantes das tabelas III, IV e V através de um programa de computa-

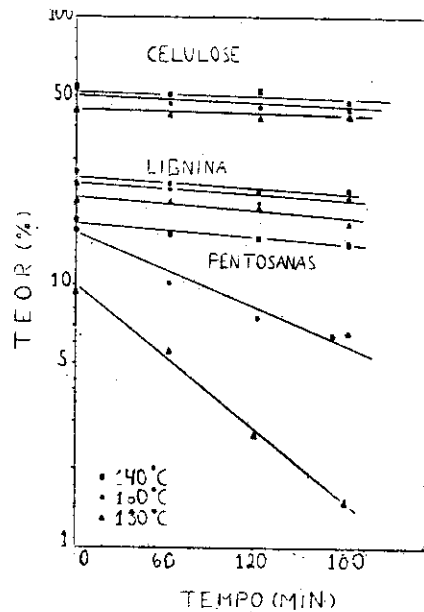


Fig. 7 — Gráfica comparativo — Ilustra a variação dos logaritmos dos teores de Celulose, Lignina e Pentosana na madeira hidrolisada em função do tempo de hidrólise.

dor, foram efetuadas regressões do logaritmo natural da concentração ( $x$ ) em função do tempo ( $t$ ) de manutenção à temperatura máxima (Figuras 6 e 7).

Os dados experimentais se ajustam ao modelo cinético proposto, com desvios menores que os erros experimentais, concluindo-se que a hipótese de primeira ordem é satisfatória.

As constantes de velocidade de hidrólise calculadas para celulose, pentosanas, lignina apresentam-se nas tabelas VI, VII e VIII respectivamente.

Tabela VI — Valores calculados para a Celulose Cross & Bevan

Temperatura (°C)	140	160	180
Constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,225 \cdot 10^{-3}$	$0,513 \cdot 10^{-3}$	$0,216 \cdot 10^{-3}$

Tabela VII — Valores calculados para Pentosanas

Temperatura (°C)	140	160	180
Constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,960 \cdot 10^{-3}$	$0,493 \cdot 10^{-2}$	$0,105 \cdot 10^{-1}$

Tabela VIII — Valores calculados para Lignina Klason

Temperatura (°C)	140	160	180
Constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,637 \cdot 10^{-3}$	$0,769 \cdot 10^{-3}$	$0,895 \cdot 10^{-3}$

As comparações que fornecem a Figura 7 e as tabelas VI, VII e VIII evidenciam que um critério razoável de controle de tempo e temperatura de hidrólise é o baseado na variação da concentração de pentosanas.

Utilizando os resultados da tabela VII e a equação 4.2 obteve-se a Figura 8, da qual determina-se o valor da energia de ativação da hidrólise de pentosanas,  $E = 22370 \text{ cal/mol}$ .

## 5. CONCLUSÕES

A extração dos componentes da madeira torna-se mais pronunciada e a acidez do licor decresce a medida que as con-

dições de hidrólise são mais severas.

A análise química dos cavacos hidrosalidos evidenciam as reações já discutidas. A diferença entre as concentrações de holocelulose e celulose Cross & Bevan refletem bem o desencadeamento da reação de hidrólise de hemiceluloses. A relativa retenção de celulose não é surpresa em vista do seu alto comprimento de cadeia polimérica, assim como o pequeno decréscimo do teor de lignina, resultante de sua estabilidade química sob as condições de hidrólise e do

efeito seletivo da hidrólise sobre as hemiceluloses.

Os pontos experimentais se afastam tão pouco do modelo cinético proposto que para este caso as constantes cinéticas calculadas representam satisfatoriamente a reação de hidrólise de pentosanas.

Com base nos resultados obtidos, um critério razoável de controle de tempo e temperatura de hidrólise de madeiras, em vista de se produzir polpas com alto teor de alfa celulose, é o baseado na variação de concentração de pentosanas.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Rydholm, S.A. — Pulping Process — Interscience Publishers John Wiley & Sons Inc. (1967).
2. Browning, B.L. — The Chemistry of Wood — The Institute of Paper Chemistry — Appleton (1963)
3. Wenzl, H.F.J. — The Chemical Technology of Wood — Academic Press Inc. (1970).
4. Wenzl, H.F.J. — Kraft Pulp Theory and Practice — Lockwood Publishing Company Inc.
5. TAPPI Standards, Tentative and Official: Testing Methods, Recommended Practices, and Specifications, New York Technical Association of Pulp and Paper Industry (1943).
6. Compêndio de Normas Técnicas da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel — ABCP.
7. Casebier, R.L.; Hamilton, J.K. e Hergert, H.L. — Tappi 56 (11):150 (1973).
8. Cochran and Cox — Experimental Designs — John Wiley & Sons Inc.

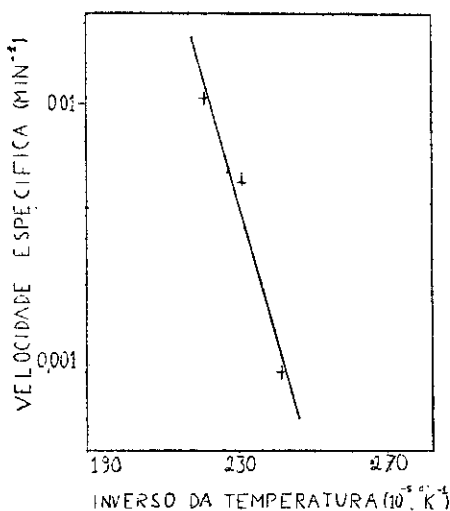


Fig. 9 — Velocidade específica de reação de hidrólise de pentosanas em função do inverso da temperatura absoluta.